ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-TÜBINGEN, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

117. BAND, 3./4. HEFT

MIT 17 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
[illegible]

Ausgegeben am 10. September [illegible]
Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektra. II.[1]

Untersuchungen einiger Phosphorverbindungen.

Von

Otto Stelling.

(Eingegangen am 24. 5. 25.)

1. Einleitung.

In einer früheren Mitteilung[1]), habe ich einige Untersuchungen über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Phosphor in einigen Verbindungen, hauptsächlich Hypophosphiten, Phosphiten und Phosphaten, mitgeteilt. Es wurde dort gezeigt, dass die Wellenlänge der Hauptabsorptionskante des Phosphors in diesen Verbindungen vollkommen von dem Kation unabhängig ist. Zwischen den Absorptionskanten dieser drei Verbindungstypen wurde eine konstante Differenz von 2·4 X.E. gefunden und zwar so, dass die Hypophosphite die langwelligste Kante geben.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, die Einwirkung auf das K-Röntgenabsorptionsspektrum des Phosphors von verschiedenen Radikalen die direkt am Phosphor gebunden sind, bei konstanter Valenz und von gleichen Radikalen bei verschiedener Valenz zu studieren, um das experimentelle Material zu bringen, das dazu notwendig ist um beurteilen zu können ob man durch Untersuchungen von K-Röntgenabsorptionsspektra chemische Konstitutionen bestimmen kann. In der vorliegenden Abhandlung ist nur das experimentelle Material gegeben und ich werde die Messungen im Verhältnis zu anderen in der folgenden Abhandlung näher diskutieren[2]).

2. Untersuchungen fünfwertiger Phosphorverbindungen.

Zuerst habe ich die Verhältnisse bei fünfwertigem Phosphor untersucht und zwar die Einwirkung von verschiedenen Substitutionen von Hydroxylgruppen in Orthophosphorsäure.

[1]) I. Mitt.: Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **131**, 48 (1923).

[2]) Über die Konstitution der phosphorigen Säure wird in einer folgenden Abhandlung (Mitt. IV) berichtet. Betreffs unterphosphoriger Säure, vgl. Abschnitt E.

A. Substitution von Hydroxyl gegen Kohlenstoff.

Entsprechend den früher mitgeteilten Verhältnissen, habe ich folgende Reihe von Verbindungen untersucht:

$$\begin{array}{ccccc}
\begin{matrix} RO\diagdown \\ RO\!-\!P\!=\!O \\ RO\diagup \end{matrix} &
\begin{matrix} RO\diagdown \\ RO\!-\!P\!=\!O \\ RC\diagup \end{matrix} &
\begin{matrix} RO\diagdown \\ RC\!-\!P\!=\!O \\ RC\diagup \end{matrix} &
\begin{matrix} RC\diagdown \\ RC\!-\!P\!=\!O \\ RC\diagup \end{matrix} &
\begin{matrix} RC\diagdown \quad \diagup CR \\ RC\!-\!P \\ RC\diagup \quad \diagdown OR. \end{matrix} \\
\mathrm{I} & \mathrm{II} & \mathrm{III} & \mathrm{IV} & \mathrm{V}
\end{array}$$

Hier bedeutet $RC-$ ein organisches Radikal.

Zuerst habe ich untersucht, ob die Lage der Absorptionskante des Phosphors von der Natur des organischen Radikals abhängig ist. So habe ich von Typus II folgende Verbindungen untersucht: *p*-Tolylphosphinsäure, Oxybenzylphosphinsaures Anilin und Metylphosphinsäurediphenylester. Trotz ziemlich grossem Unterschied in den beim Phosphoratom direkt gebundenen Radikalen

$$-C_6H_4CH_3 \qquad -CH(OH)C_6H_5 \qquad -CH_3,$$

habe ich doch keinen Unterschied in den Wellenlängen der Absorptionskanten der verschiedenen Verbindungen nachweisen können. Von den anderen Typen habe ich bis jetzt nur je eine Verbindung untersucht.

Es ergibt sich, dass mit steigender Anzahl $P-C$-Bindungen die Kante weicher wird, d. h. die Hubarbeit für ein K-Elektron wird kleiner. Die Kante der Typen II und III fallen beinahe mit derjenigen der Phosphite bzw. Hypophosphite zusammen (vgl. Abschnitt E). Dies verursacht, dass wir auch hier zwischen den Typen I, II und III eine konstante Differenz finden und zwar 0·26 mm[1]) oder 4·2 X. E. Zwischen III und IV ist die Differenz dagegen viel kleiner, nur 0·08 mm oder 1·3 X. E., um zwischen IV und V wieder grösser zu sein, 0·16 mm oder 2·6 X. E. Hier ist aber zu bemerken, dass beim Übergang von IV in V ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom gegen eine Kohlenstoffbindung und eine einfache Sauerstoffbindung ersetzt wird. Ob ein doppelt gebundenes Atom in der hier in Frage stehenden Beziehung gleichwertig mit zwei einfachgebundenen ist, werde ich demnächst untersuchen. Bemerkenswert ist auch, dass die Verbindungen der Typen I bis III alle das Phosphoratom im negativen Ion enthalten, während beim Übergang zum Typus IV die Verbindung neutral wird.

---

[1]) Auf der Platte gemessen. Abstand Platte—Drehungsachse = 125·23 mm.

B. Substitution und Hydroxyl gegen Stickstoff.

Hier habe ich eine analoge Reihe untersucht, nämlich:

I	II	III	IV
RO	RO	RO	RN
$RO > P = O$	$RO > P = O$	$RN > P = O$	$RN > P = O$
RO	RN	RN	RN

nur das hier das letzte Glied fehlt. Die Gruppen RN bezeichnen alle den Anilinrest C_6H_5NH-, da diese Verbindungen leicht herzustellen und auch stabil sind. Eigentlich müsste man natürlich auch hier verschiedene stickstoffhaltige Radikale untersuchen. Doch kann man vielleicht annehmen, dass die Verhältnisse hier dieselben sind wie beim Kohlenstoff. Der Ersatz von einen Hydroxyl gegen ein Stickstoffradikal bewirkt eine so kleine Verschiebung in der Wellenlänge der Kante, dass sie sich nicht mit Sicherheit nachweisen lässt. Man bebekommt für Typus II $a = 2{\cdot}09$[1]) und $a = 2{\cdot}12$ für Typus I. (2·09 ist der Mittelwert von 2·10 und 2·07.) Typus III gibt $a = 1{\cdot}91$ und Typus IV $a = 1.76$. Zwischen II, III und IV bekommen wir also die Differenzen 0·18 bzw. 0·15 oder innerhalb der Fehlergrenze konstant gleich 2·6 X. E. Die Verschiebung geht auch hier gegen längere Wellen. Die Wellenlänge der Kante des Typus III ist identisch mit derjenigen der Phosphite. Um zu übersehen, welche Differenzen wir zwischen den Bindungen $H-P$ und $N-P$ finden, vergleichen wir II und III mit Phosphiten bzw. Hypophosphiten. Wir sehen sofort, dass hier die Verschiebung gegen kürzere Wellen geht, wenn $H-P$ gegen $N-P$ ersetzt wird und zwar finden wir eine konstante Differenz nämlich 0·19 mm. (Für den Übergang von III zu Hypophosphit werden aber zwei Wasserstoffatome ersetzt.)

C. Substitution von Hydroxyl gegen Chlor.

Um vergleichbare Resultate zu bekommen, müsste man hier folgende Verbindungsreihe untersuchen:

RO	RO	RO	Cl
$RO > P = O$	$RO > P = O$	$Cl > P = O$	$Cl > P = O.$
RO	Cl	Cl	Cl

Da diese Körper sich aber für spektroskopische Zwecke nicht eignen, habe ich eine andere Reihe untersucht, indem ich von dem zweiten Glied der Stickstoffreihe ausgegangen bin:

---

[1]) a = Abstand Kante $-PK\beta_1$ in mm auf der Platte.

$$\begin{array}{ccc} \begin{matrix} RO \\ RO \\ RN \end{matrix}\!\!>\!P{=}O & \begin{matrix} RO \\ Cl \\ RN \end{matrix}\!\!>\!P{=}O & \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ RN \end{matrix}\!\!>\!P{=}O. \\ \text{I} & \text{II} & \text{III} \end{array}$$

Man erhält hier wieder eine Verschiebung gegen längere Wellen, nämlich die Werte 2·09, 1·80 und 1·62. Die Differenzen werden also 0·29 bzw. 0·18 mm oder 4·7 bzw. 2·9 X. E. Nochmals muss aber hervorgehoben werden, dass diese Reihe sich nicht unmittebar mit den anderen vergleichen lässt, da durch die Einführung der Stickstoffradikale vielleicht andere Verhältnisse im Molekül vorhanden sind.

D. Substitution von Sauerstoff gegen Schwefel.

Bis jetzt habe ich von schwefelhaltigen Phosphorverbindungen nur Triphenylphosphinsulfid untersucht. Diese Verbindung gibt $a = 1·35$. Vergleichen wir diesen Wert mit demjenigen für das entsprechende Oxyd, so finden wir, dass das Sulfid eine Kante gibt, die um 2.8 X. E. weicher ist. Die untersuchten Verbindungen sind von folgenden Typen:

$$\begin{matrix} RC \\ RC \\ RC \end{matrix}\!\!>\!P{=}O \qquad \begin{matrix} RC \\ RC \\ RC \end{matrix}\!\!>\!P{=}S.$$

E. Substitution von Wasserstoff gegen Kohlenstoff.

Wie oben (Abschnitt A) hervorgehoben worden ist, scheint es, als ob Wasserstoff und Kohlenstoff ungefähr dieselbe Einwirkung auf die Lage der Absorptionskante hätten. Um dies näher zu studieren, können wir folgende Verbindungstypen miteinander vergleichen:

$$\begin{array}{ccc} \begin{matrix} H \\ | \\ RO-P{=}O \\ | \\ H \end{matrix} & \begin{matrix} RC \\ | \\ RO-P{=}O \\ | \\ H \end{matrix} & \begin{matrix} RC \\ | \\ RO-P{=}O. \\ | \\ RC \end{matrix} \\ \text{I} & \text{II} & \text{III} \end{array}$$

Bei Typus II habe ich auch untersucht, ob verschiedene organische Radikale verschiedene Einwirkung auf die Lage der Kante hätten. So habe ich oxybenzylphosphinige Säure, *p*-tolylphosphinige Säure und triphenylmethylphosphinige Säure, Verbindungen die folgende organische Radikale direkt am Phosphor gebunden enthalten, untersucht:

$$C_6H_5 . CH(OH) -; \quad - C_6H_4 . CH_3; \quad (C_6H_5)_3C - .$$

Es ergibt sich, dass die verschiedenen Radikale dieselbe Einwirkung auf die Kante haben, gerade wie in Abschnitt A gefunden wurde.

Typus I und III sind schon früher untersucht. Wir erhalten für die Typen die Zahlen 1·70, 1·66 und 1·60. Die Differenzen sind so klein, dass man nicht sagen kann, ob sie gleich sind oder nicht. Dass es aber wirklich eine Differenz zwischen den Bindungen $H—P$ und $C—P$ gibt, muss doch als sicher angesehen werden. Durch diese Untersuchung wird auch gezeigt, dass in der unterphosphorigen Säure wirklich beide Wasserstoffatome direkt am Phosphoratom gebunden sind (vgl. I. Mitt.).

3. Untersuchungen einiger dreiwertigen Verbindungen.

Einige Versuche wurden auch gemacht um die Verhältnisse bei dreiwertigen Phosphorverbindungen zu studieren. Hier zeigt aber das untersuchte Material viel grössere Lücken, teils weil die dreiwertigen Verbindungen im allgemeinen nicht so stabil sind wie die fünfwertigen und teils weil sie auch vom chemischen Standpunkt aus nicht so vollständig studiert sind.

Nur drei Typen von Verbindungen habe ich bis jetzt untersucht, nämlich solche von den Typen:

$$\begin{matrix} RO\diagdown & & RC\diagdown & & RO\diagdown & \\ RO-P & & RC-P & & Cl-P. & \\ RO\diagup & & RC\diagup & & Cl\diagup & \\ \text{I} & & \text{II} & & \text{III} & \end{matrix}$$

Bei Typus I habe ich auch untersucht, ob eine Variation von R auch eine Variation in der Lage der Kante zur Folge hat. Ich habe nämlich die beiden Verbindungen Triphenyl-O-phosphin und Tripropyl-O-phosphin (oder, wie man diese Verbindungen im allgemeinen benennt, triphenyl- bzw. tripropylphosphorige Säure) untersucht. Es zeigt sich, wie man ja aus den Verhältnissen bei fünfwertigen Verbindungen erwarten könnte, dass diese beiden Substanzen dieselben Kanten geben, und zwar findet man $a = 1·55$ mm. Hier ist aber zu bemerken, dass diese beiden Verbindungen flüssig sind, was vielleicht bewirkt, dass die Resultate nicht vollkommen mit denjenigen übereinstimmen, die man mit festen Verbindungen von diesem Typus erhalten würde. Doch glaube ich, dass die Unterschiede nicht so gross sein können (vgl. Mitt. IV).

Von Typus II habe ich bis jetzt nur Triphenylphosphin untersucht und a zu 1·08 bestimmt. Es zeigt sich also auch hier, dass bei Substitution von drei Sauerstoffbindungen gegen drei Kohlenstoffbindungen sich die Absorptionskante des Phosphors gegen längere Wellen verschiebt. Die Verschiebung wird hier für drei Bindungen 7·7 X.E. wäh-

rend wir bei fünfwertigem Phosphor eine Verschiebung von 9·7 X. E. fanden. Die Verschiebung scheint also bei dreiwertigem Phosphor etwas kleiner zu sein. Die Verbindung von Typus III die ich bis jetzt untersucht habe, scheint dieselbe Kante zu geben wie Typus I, doch kann auf dieses einzige Verhältnis kein grösseres Gewicht gelegt werden, und ich hoffe nach weiteren experimentellen Studien auf diese Frage zurückzukommen.

4. Untersuchungen einiger Additionsverbindungen von dreiwertigen Phosphorverbindungen.

Wie bekannt, zeigen die dreiwertigen Phosphorverbindungen eine ausgesprochene Fähigkeit Additionsverbindungen zu geben. Ich habe einige orientierende Untersuchungen gemacht, um zu studieren, welche Einwirkung die Addition auf die Lage der Absorptionskante des Phosphors ausübte. Bis jetzt habe ich nur einige Verbindungen mit Cuprochlorid untersucht und zwar Triphenylphosphincuprochlorid und Triphenyl-*O*-phosphincuprochlorid. Die Absorptionskanten dieser Additionsverbindungen sind im Verhältnis zu den einfachen Verbindungen gegen kürzere Wellen verschoben. Die Verschiebungen habe ich zu 3·1 bzw. 1·0 X. E. bestimmt. Dass die Verschiebung für die letztgenannte Verbindung viel kleiner als für die erste ist, scheint mir damit zusammenzuhängen, dass diese Verbindung viel unbeständiger ist als die andere, d. h. die Bindung ist viel schwächer.

5. Rückblick.

Aus den oben mitgeteilten Messungen geht hervor, dass, wenn eine Substitution von zwei Gruppen, die direkt an Phosphor gebunden sind, gemacht wird, im allgemeinen die Lage der *K*-Röntgenabsorptionskante des Phosphors verschoben wird. In der Tabelle 1 sind die experimentellen Resultate zusammengefasst und die Differenzen der Wellenlänge im Verhältnis zur Kante des Radikals $(PO_4)^{---}$ mit $\lambda = 5750{\cdot}7$ berechnet.

Es zeigt sich, dass in allen untersuchten Verbindungen eine Substitution von Sauerstoff gegen ein anderes Radikal immer eine Verschiebung gegen längere Wellen entspricht, d. h. die Sauerstoffverbindungen geben die härtesten Kanten. Eine Substitution von Wasserstoff gegen Stickstoff entspricht einer Verschiebung gegen kürzere Wellen, während eine Substitution von Wasserstoff gegen Kohlenstoff die entgegengesetzte Wirkung hat. Wenn Stickstoff gegen Chlor vertauscht wird, wird die Kante weicher. Wir erhalten folgende Reihe:

$$O < N < H < C\,(\leq Cl?).$$

Tabelle 1. Übersicht über die experimentellen Resultate.

Verbindungstypus	a	λ in X.E.	$\Delta\lambda$[1]
$(RO)_3PO$	2·12	5750·7	—
$(RO)_2HPO$	1·91	5754·1	3·4
$(RO)H_2PO$	1·70	5757·5	6·8
$(RO)_2(RC)PO$ . . .	1·85	5755·1	4·4
$(RO)(RC)_2PO$ . . .	1·60	5759·1	8·4
$(RC)_3PO$.	1·52	5760·4	9·7
$(RC)_4POR$	1·36	5763·0	12·3
$(RN)(Cl)_2PO$ . . .	1·62	5758·8	8·1
$(RN)(RO)(Cl)PO$ . .	1·80	5755·9	5·2
$(RN)(RO)_2PO$ . . .	2·09	5751·2	0·5
$(RN)_2(RO)PO$ . . .	1·91	5754·1	3·4
$(RN)_3PO$	1·76	5756·5	5·8
$(RC)_3PS$.	1·35	5763·2	12·5
$RO(RC)(H)PO$ . .	1·66	5758·1	7·4
$(RO)_3P$	1·55	5759·9	9·2
$(RC)_3P$	1·08	5767·6	16·9
$(RO)Cl_2P$	1·53	5760·2	9·5
$(RC)_3P$, $CuCl$ . . .	1·27	5764·5	13·8
$(RO)_3P$, $CuCl$ . . .	1·61	5758·9	8·2

Ob diese Reihe allgemein ist oder ob sie nur für die untersuchten Verbindungen gilt wird sich durch weitere Untersuchungen zeigen.

Dass die Additivitätserscheinung die ich früher gefunden habe, keine allgemeine Eigenschaft ist, geht aus den vorliegenden Messungen hervor. Vielmehr zeigt es sich, dass wenn ein Radikal, welches direkt an Phosphor gebunden ist, gegen ein anderes substituiert wird, die Lage der Absorptionskante um eine Grösse verschoben wird, die nicht nur von der Natur der Substitution, sondern auch von den anderen an Phosphor gebundenen Atomen oder Atomgruppen abhängig ist.

Wenn wir annehmen, dass die Verschiebungen der Absorptionskanten bei konstanter Valenz durch die verschiedene Deformation der äussersten Elektronenhülle des Phosphors verursacht werden[2], so wird dieses Verhalten dadurch erklärt, dass die Deformierbarkeit dieser Hülle durch die anderen im Molekül vorkommenden Radikale beeinflusst wird.

Die beschriebenen Messungen, lassen sich zwar mit ziemlich grosser Genauigkeit zahlenmässig darstellen, wenn man die Verschiebungen im Verhältnis zum violetten Phosphor als lineare Funktion von für die verschiedenen Bindungen speziellen Konstanten darstellt, also z. B. für die Radikale (HPO_3)=

$$\Delta\lambda = 4\alpha_0 + \alpha_H.$$

[1] Im Verhältnis zu $\lambda = 5750{\cdot}7$ berechnet.

[2] Vgl. folgende Abhandlung (Mitt. III), Kap. 8.

Zwar müssen für z. B. $P—C$-Bindungen zwei verschiedene a angenommen werden. Dass diese lineare Beziehung allgemein und genau gilt, ist wohl nicht anzunehmen. Das vorliegende Material ist aber noch zu klein um diese näher prüfen zu können. Ich sehe daher von der Wiedergabe der Zahlen ab.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Seiten hin fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Für die Röntgenuntersuchungen habe ich dieselben experimentellen Anordnungen benutzt, die ich früher beschrieben habe. Als Gitter habe ich Zucker in dritter Ordnung benutzt ($\log 2d = 1{\cdot}32512 - 8$). Nur habe ich bei diesen Untersuchungen als „Referenzlinie" die Hauptabsorptionskante von Lithiumphosphat mit $\lambda = 5750{\cdot}7$ und $a = 2{\cdot}12$ benutzt. (a bedeutet der Abstand zwischen Kante und $PK\beta_1$, mit $\lambda = 5785{\cdot}1$ X. E. in mm auf der Platte gemessen.)

Bei den Untersuchungen von Flüssigkeiten habe ich die Absorptionsschichten in folgender Weise gemacht. Ein Stück schwarzes Seidenpapier wird mit der Flüssigkeit befeuchtet und dann in einen besonders für diesen Zweck konstruierten Halter zwischen zwei ungefärbten Goldschlägerhäutchen gepresst. Es ist aber ziemlich schwer, gute Absorptionsspektra zu bekommen, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit die richtige Schichtdicke zu erhalten (speziell bei niedrig siedenden Flüssigkeiten).

Im folgenden wird über die Methoden, die ich bei der Herstellung der Präparate benutzt habe, berichtet. Auch werden die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen mitgeteilt. Auf einigen der Platten habe ich die von Lindh näher beschriebenen Feinstrukturen nachweisen können. Da sie aber im allgemeinen sehr schwach sind, habe ich diese nicht näher studiert. Es scheint mir, als hinge ihr Auftreten mit der Dicke und Homogenität der Absorptionsschichten stark zusammen.

1. *p*-Tolylphosphinsäure[1]: $\begin{matrix} HO \\ HO \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} \!\!> P{=}O.$

Wurde aus dem entsprechenden Chlorid durch Behandeln mit Wasser in weissen Kristallen erhalten. Das benutzte Chlorid wurde aus dem entsprechenden Dichlorid und Chlor hergestellt (vgl. 14). Schmelzpunkt 188° (189°)[2].

[1] Michaelis, Ann. d. Chemie **293**, 193, 261 (1896).

[2] Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten die früher in der Literatur angegebenen.

Röntgenuntersuchung[1]):	P 79	1·85		
	P 88	1·84	1·85	5755·1
	P 127	1·86.		

2. Methylphosphinsäurediphenylester[2]): $\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! P{=}O.$

Die aus Triphenyl-O-phosphin und Methyljodid erhaltene Additionsverbindung wurde mit Wasser gespaltet. Es ergibt sich eine farblose Flüssigkeit Kp_{13} 205° (Kp_{11} 195°). Durch Abkühlung in fester Kohlensäure und Äther wurden sofort Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 35° (36° bis 37°).

Röntgenuntersuchung: P 143 1·86 5754·9.

3. Oxybenzylphosphinsaures Anilin[3]): $\begin{matrix} C_6H_5CH(OH) \\ | \\ HO - P{=}O. \\ C_6H_5NH_2 . HO \end{matrix}$

Die nach Zersetzung von der aus Phosphortrichlorid und Benzaldehyd entstandenen Additionsverbindung durch Wasser erhaltene zweibasische Säure wird nach Conant zweckmässig über ihr Anilinsalz gereinigt. Da es für meine Untersuchungen bedeutungslos ist, ob die freie Säure oder ihre Salze untersucht werden, habe ich das Salz direkt untersucht. Schmelzpunkt 201° bis 202° (200·5° bis 201°).

Röntgenuntersuchung: P 165 1·84 5755·2.

4. Dioxybenzylphosphinsäure[4]): $\begin{matrix} C_6H_5CH(OH) \\ | \\ HO{-}P{=}O \\ | \\ C_6H_5CH(OH). \end{matrix}$

Diese Substanz habe ich schon früher untersucht. Ein neu hergestelltes Präparat gab dieselbe Kante.

Analyse: 0·0750 g, 2·69 ccm 0·1000 norm. Baryt, $E = 278{\cdot}8$, ber. 278·2.

Röntgenuntersuchung:	P 27	1·59	1·60	5759·1.
	P 85	1·60		

[1]) Die Röntgenuntersuchungen werden in der Weise mitgeteilt, dass die erste Zahl die Pattennummer angibt, die nächste a, die folgende den Mittelwert von a und die letzte die dem Mittelwert entsprechende Wellenlänge in X. E. 1 X. E. $= 10^{-3}$ Å. E. $= 10^{-11}$ cm.

[2]) Michaelis und Kaehne, Ber. **31**, 1048 (1898).

[3]) Conant, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2337 (1920).

[4]) Ville, Ann. Chim. Phys. (6) **23**, 293 (1891).

5. Triphenylphosphinoxyd[1]: $(C_6H_5)_3 \rangle P{=}O$.

Wurde durch Oxydation von Triphenylphosphin mit Brom und nachherige Trocknung im Vakuum während längerer Zeit hergestellt. Schmelzpunkt 156·5° bis 157° (153·5°).

Röntgenuntersuchung:	*P* 161	1·52	1·52	5760·4.
	P 172	1·52		

6. Triphenylphosphin-ketobetainpikrat[2]: $(C_6H_5)_3 \rangle P \langle {CH_2.CO.CH_3 \atop O.C_6H_2(NO_2)_3}$.

Diese Verbindung erhält man sehr leicht in reiner Form aus dem direkt aus Triphenylphosphin und Monochloraceton erhaltenen salzsauren Salz. Schmelzpunkt 169° (166°).

Röntgenuntersuchung:	*P* 139	1·36	1·36	5763·0.
	P 142	1·37		

7. Anilin-*N*-oxy-(2)-chlorphosphin[3]: $(C_6H_5NH)(Cl)(Cl) \rangle P{=}O$.

Wurde direkt aus Anilin und Phosphoroxychlorid hergestellt. Schmelzpunkt 87° bis 88° (88° bis 89°).

Röntgenuntersuchung:	*P* 152	1·63	1·62	5758·8.
	P 180	1·62		

8. Anilin-*N*-phosphinsäure-phenylesterchlorid[4]: $(C_6H_5NH)(C_6H_5O)(Cl) \rangle P{=}O$.

Diese Verbindung wird am besten aus Phenyl-*O*-oxy-(2)-chlorphosphin und Phenol hergestellt. Das Chlorphosphin wird besonders leicht aus Phosphoroxychlorid und Phenol erhalten, wenn das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert wird. Kp_{20} 129° bis 130°. Esterchlorid Schmelzpunkt 137° bis 139° (137°).

Röntgenuntersuchung:	*P* 162	1·81		
	P 168	1·79	1·80	5755·9
	P 179	1·80.		

[1] Michaelis und Soden, Ann. d. Chemie **229**, 295 (1885).
[2] Michaelis und Köhler, Ber. **32**, 1566 (1899).
[3] Caven, Journ. Chem. Soc. **81**, 1366 (1902).
[4] Michaelis, Ann. d. Chemie **326**, 224 (1902).

9. Anilin-*N*-phosphinsäure-monophenylester[1]: $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5O \\ HO \end{matrix} \Big> P{=}O.$

Wird aus 8 mit Alkali hergestellt. Schmelzpunkt 133·5° bis 134° (134°).

Röntgenuntersuchung:				
	P 156 b	2·07	2·09	5751·2.
	P 174	2·10		

10. (2)-Anilin-*N*-phosphinsäure[2]: $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ HO \end{matrix} \Big> P{=}O.$

Durch eine abgeänderte Schotten-Baumann-Reaktion kann diese Verbindung in sehr befriedigender Weise hergestellt werden. Schmelzpunkt 215° bis 216° (214° bis 216°).

Röntgenuntersuchung:				
	P 173	1·94		
	P 182	1·90	1·91	5754·1
	P 183	1·90.		

11. (3)-Anlin-*N*-oxyphosphin[3]: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big> P{=}O.$

Direkt aus Anilin und Phosphoroxychlorid dargestellt ist diese Verbindung durch einen blauvioletten Farbstoff verunreinigt. Man muss deswegen mehrmals umkristallisieren. Schmelzpunkt 212·5 bis 213° (212° bis 215°).

Röntgenuntersuchung:				
	P 163	1·77	1·76	5756·5.
	P 184	1·76		

12. Triphenylphosphinsulfid[4]: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big> P{=}S.$

Die durch direkte Addition von Triphenylphosphin und Schwefel dargestellte Verbindung gab nach Umkristallisation Schmelzpunkt 156·5° bis 157° (156·5°).

Röntgenuntersuchung:				
	P 123	1·35	1·35	5763·2.
	P 166	1·36		

13. Oxybenzylphosphinige Säure[5]: $\begin{matrix} & C_6H_5CHOH \\ & | \\ HO- & P{=}O. \\ H/ & \end{matrix}$

---

[1]) Michaelis, Ann. d. Chemie **326**, 224 (1902).
[2]) Michaelis, Ber. **27**, 2574 (1894).
[3]) Michaelis, Ann. d. Chemie **326**, 224 (1902).
[4]) Michaelis und Soden, Ann. d. Chemie **229**, 295 (1885).
[5]) Ville, Ann. Chim. Phys. (6) **23**, 293 (1891).

Die durch Kondensation von Benzaldehyd und unterphosphoriger Säure hergestellte Säure wurde über ihr Bleisalz gereinigt.

Analyse; 0·1957 g, 11·59 ccm 0·1000 norm. $NaOH$, $E = 168{\cdot}9$, ber. 172·1.

Röntgenuntersuchung:			
P 69	1·67	1·66	5758·1.
P 160	1·66		

14. *p*-Tolylphosphinige Säure[1]: $\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ HO \\ H \end{matrix} > P = O.$

Das entsprechende Chlorid wurde durch eine Friedel-Crafts-Reaktion dargestellt und mit Wasser zersetzt. Schmelzpunkt 98° (103°).

Analyse: 0·2112 g, 13·45 ccm, 0·1000 norm. $NaOH$, $E = 157{\cdot}0$, ber. 157·1.

Röntgenuntersuchung:			
P 93	1·65		
P 129	1·63	1·65	5758·3
P 135	1·67.		

15. Triphenylmethylphosphinige Säure[2]: $\begin{matrix} (C_6H_5)_3C \\ HO \\ H \end{matrix} > P = O.$

Triphenylcarbinol reagiert mit unterphosphoriger Säure unter Bildung von dieser Verbindung. Schmelzpunkt 220° bis 222°.

Analyse: 0·0186 g, 0·60 ccm, 0·1000 norm. $NaOH$, $E = 310$, ber. 308.

Röntgenuntersuchung:			
P 136	1·67	1·67	5758·1.
P 148	1·67		

16. Triphenyl-*O*-phosphin: $\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix} > P.$

Diese Substanz wurde nach einer in einer der folgenden Abhandlungen[3] näher beschriebenen Methode aus Phosphortrichlorid und Phenol dargestellt. Kp_5 200° bis 201°, Kp_{19} 235° bis 236° (Milobendski[4] gibt an Kp_{18} 235°). Diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, die aber als eine unterkühlte Schmelze anzusehen ist. Wird sie nämlich in flüssiger Luft gekühlt und kräftig gerieben, so erstarrt sie zu einer weissen Masse mit Schmelzpunkt ungefähr 25°. Zerfliesst in der Luft schnell, ist aber in geschlossenem Gefäss haltbar. Diese Verbindung wurde röntgenographisch als flüssig untersucht.

Röntgenuntersuchung:			
P 191	1·56	1·55	5759·9.
P 192	1·55		

---

[1] Michaelis, Ann. d. Chemie **293**, 193, 261 (1896).

[2] Fosse, Bull. Soc. Chim. (4) **7**, 228, 231, 357.

[3] Mitt. IV, Experimenteller Teil.

[4] Milobenski und Szulgina, Chemik Polski **15**, 67 (1917).

17. Tripropyl-O-phosphin: $\begin{matrix} C_3H_7O \\ C_3H_7O \\ C_3H_7O \end{matrix}\!\!>\!P.$

Herstellung vgl. 16. Kp_{12} 86° bis 87° (82° bis 84° bei 10 mm).
Röntgenuntersuchung: P 195 1·55 5759·9.

18. Triphenylphosphin[1]): $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P.$

Die durch Grignard-Reaktion dargestellte Verbindung zeigte Schmelzpunkt 79° (78·5°).

Röntgenuntersuchung: P 92 1·08 ; P 125 1·07 — 1·08 5767·6.

19. Triphenylmethyl-O-(2)-chlorphosphin[2]): $\begin{matrix} (C_6H_5)_3CO \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!P.$

Die Verbindung wurde aus Triphenylcarbinol und Phosphortrichlorid dargestellt. Schmelzpunkt 186° (189°).
Röntgenuntersuchung: P 159 1·53 5760·2.

20. Triphenylphosphincuprochlorid: $(C_6H_5)_3P$, $CuCl$.

Diese, früher nicht bekannte, Verbindung habe ich durch vorsichtiges Zusammenschmelzen von Triphenylphosphin und Cuprochlorid dargestellt. Es ist ein vollkommen farbloses Pulver, das sich durch seine Schwerlöslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer in vollkommen reinem Zustand darstellen lässt, wie ja auch die Analyse zeigt. Die Verbindung scheint ziemlich stabil zu sein.

Analyse: 0·2362 g Substanz (mit Soda und Salpeter geschmolzen) verbrauchte 5·67 ccm, 0·1000 norm. $AgNO_3$, Cl gef. 8·5%, ber. aus $(C_6H_5)_3P$, $CuCl$ 9·8%.
Röntgenuntersuchung: P 126 1·27 5764·5.

21. Triphenyl-O-phosphincuprochlorid[3]): $(C_6H_5O)_3P$, $CuCl$.

Diese Verbindung entsteht bei Auflösung von Cuprochlorid in dem entsprechenden Phosphin und zeignet sich durch seine grosse Kristallisationsfähigkeit aus. Die Verbindung ist leicht zersetzlich und sogar im zugeschmolzenen Rohr nicht längere Zeit haltbar. Schmelzpunkt 95° (95° bis 96°).
Röntgenuntersuchung: P 150 1·61 5758·9.

---

1) Pfeiffer, Ber. **37**, 4620 (1904).
2) Boyd und Chignell, Journ. Chem. Soc. **123**, 813 (1923).
3) Arbusov, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**, 687 (1906).

Zusammenfassung.

Im Anschluss an einer früheren Arbeit ist die Einwirkung auf das K-Röntgenabsorptionsspektrum des Phosphors von verschiedenen direkt am Phosphor gebundenen Atomen oder Atomgruppen untersucht.

1. (Kap. 2). Von fünfwertigen Phosphorverbindungen sind solche untersucht, in denen Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Schwefel oder Wasserstoff direkt am Phosphor gebunden sind. Es ist gezeigt, dass Verbindungen mit gleicher Struktur dieselben Absorptionskanten geben, während Verbindungen mit verschiedener Struktur im allgemeinen verschiedene Kanten geben. So zeigt es sich z. B., dass Verbindungen, die Kohlenstoff direkt am Phosphor gebunden enthalten, Kanten geben, die von der Natur der Kohlenstoffradikalen unabhängig sind. In einigen Fällen sind einfache Regelmässigkeiten für die Grösse der Verschiebungen gefunden.

2. (Kap. 3). Untersuchungen von dreiwertigen Verbindungen sind auch gemacht. Es scheint, als ob die Verhältnisse hier ungefähr gleichartig sind.

3. (Kap. 4). Die Absorptionskanten einiger Additionsverbindungen von dreiwertigen Phosphorverbindungen sind auch untersucht. Es ergibt sich, dass die Absorptionskanten durch die Addition gegen kürzere Wellenlängen verschoben werden.

4. In Kap. 5 sind die Ergebnisse etwas näher diskutiert worden.

5. Im experimentellen Teil sind die untersuchten Substanzen und die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen näher beschrieben.

Zum Schluss ist es mir eine sehr angenehme Pflicht, hier dem Direktor des Chem. Instituts, Herrn Prof. Dr. Lennart Smith, sowie dem stellvertretenden Direktor des Phys. Instituts, wo ich die röntgenspektroskopischen Messungen ausgeführt habe, Herrn Dozenten Dr. Axel E. Lindh meinen herzlichsten Dank zu sagen nicht nur für die Bereitwilligkeit, womit sie mir Arbeitsmöglichkeit bereitet haben, sondern auch für das grosse Interesse, das sie immer für meine Untersuchungen gezeigt haben.

An dieser Stelle danke ich auch Frl. Ella Herner und Torborg Welin nebst Herrn Sten Friberg für gute Hilfe bei den Aufnahmen einiger der Röntgenspektra.

Die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit verdanke ich Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund.

Lund, Chemisches Institut der Universität.
Januar 1925.

Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra. III[1].

Eine röntgenspektroskopische Methode zur Bestimmung chemischer Konstitution.

Von

Otto Stelling.

(Eingegangen am 24. 5. 25.)

1. Einleitung.

In früheren Mitteilungen habe ich die Resultate gegeben, die ich bei meinen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra gefunden habe. Es ist das Ziel der vorliegenden Abhandlung, diese Messungen mit denjenigen zu vergleichen, die Lindh[2] vom physikalischen Standpunkt aus mit Verbindungen einiger anderer Elemente ausgeführt hat. Es wird hier eine mehr vom chemischen Gesichtspunkt her durchgeführte Übersicht über diese Messungen sowie ein kurzer Bericht über die experimentellen Anordnungen gegeben, die Lindh sowie der Verfasser bei diesen Untersuchungen gebraucht haben. Auch wird ein Versuch gemacht, einige der Resultate theoretisch zu klären. In einer folgenden Abhandlung wird über einige Versuche berichtet, die gemacht worden sind, um die hier behandelte Methode für einige Konstitutionsbestimmungen zu benützen.

2. Experimentelle Anordnungen.

Das Ziel der hier in Frage stehenden Messungen ist nur, die Wellenlängen von verschiedenen Verbindungen miteinander zu vergleichen. Deswegen braucht man nur relative Messungen auszuführen und dann, um die Messungen verschiedener Elemente miteinander vergleichen zu können, sie im Verhältnis zu genau bekannten Emissions-

---

[1]) II. Mitteilung siehe vorhergehende Abhandlung.

[2]) Axel E. Lindh, Diss., Lund 1923; Arkiv f. Matem. Astron. o. Fysik. **18**, Nr. 14, S. 12 (1924); Zeitschr. f. Physik **131**, 210 (1925).

linien zu setzen. Hierdurch werden die nötigen experimentellen Anordnungen viel einfacher, weil man einen einfacheren Spektrographen benützen kann. Im hiesigen Physikalischen Institut wird seit einigen Jahren ein von Prof. Siegbahn konstruierter Vakuumspektrograph für relative Messungen benützt, der ungefähr dieselbe Dispersion hat, wie der grosse Siegbahnsche Präzisionsspektograph. Wegen der Konstruktion dieses Spektrographen sei auf das neulich erschienene Buch von Prof. Siegbahn[1]) verwiesen (S. 69). Als Röntgenröhre wird eine von Siegbahn konstruierte Glühkathoderöhre benutzt (Buch S. 57), die sich für diese Untersuchungen als sehr geeignet erwiesen hat. Als Spaltweite wird zweckmässig etwa 0·1 mm gewählt und als Spaltdecke ein mit Erythrosin gefärbtes Goldschlägerhäutchen gebraucht.

Nur die Versuchsmethodik sowie die Methode der Ausmessung der Platten wird hier etwas näher beschrieben. Um die Absorptionsspektra zu erhalten, muss man ja kontinuierliche Röntgenstrahlen benutzen. Deswegen wird als Antikathodenmaterial Wolfram verwendet, und zwar in der Weise, dass eine kleine Wolframplatte auf der Kupferantikathode befestigt wird. Man muss aber dafür sorgen, dass die Platte vollkommen an der Kupferantikathode anliegt und auch gute Kühlung benutzen, da sonst wegen der angewandten grossen Belastung die Platte durchgebrannt wird.

Die Absorptionsschicht wird am besten zwischen Spalt und Kristall gesetzt, wodurch etwaige Inhomogenitäten nicht auf der Platte zum Vorschein kommen. Die Absorptionsschichten der festen Stoffe wurden so gemacht, dass zum feinsten Pulver zerriebene Substanz in ein Stück dünnes schwarzes Seidenpapier eingerieben wurde. Nach einiger Übung gelingt es auf diese Weise sehr gut, ziemlich homogene Schichten von passender Dicke herzustellen. Von Lindh wurden auch gasförmige Substanzen untersucht. Das Gas wurde in ein für diesen Zweck besonders konstruiertes Gefäss gebracht, das hauptsächlich aus einem Glasrohr besteht, dessen beide Enden mit Goldschlägerhaut luftdicht verschlossen werden können. Das Gefäss wurde zwischen Spalt und Kristall gesetzt. Der Verfasser hat auch einige Untersuchungen von flüssigen Substanzen ausgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Schichten so gemacht, dass ein Stück Seidenpapier mit der Flüssigkeit befeuchtet und dann in einem besonderen Halter zwischen zwei Stück Goldschlägerhaut gepresst und zwischen Spalt und Kristall befestigt wurde. In einigen Fällen wurden die Goldschlägerhäutchen vorher auf der einen Seite mit etwas Schellacklösung bestrichen.

[1]) Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin 1924, J. Springer.

Bei diesen Untersuchungen muss man natürlich bei der Herstellung der Absorptionsschichten darauf bedacht sein, dass die benutzten Substanzen keine Veränderungen erfahren können, z. B. Reduktion durch das Papier oder durch andere Umstände.

Es gilt oft sehr kleine Differenzen in der Wellenlänge nachweisen zu können. Deshalb muss man dafür sorgen, dass man so grosse Dispersion als möglich benutzt, d. h. man muss einen geeigneten Kristall als Gitter verwenden. Für Schwefelverbindungen hat Lindh Zucker in dritter Ordnung ($\log 2d = 1{\cdot}32512 - 8$)[1] als sehr brauchbar gefunden. Er erhält einen Glanzwinkel von etwa 45°. Bei seinen Chlorstudien hat er dagegen Gips in erster Ordnung ($\log 2d = 1{\cdot}18056 - 8$)[2] benutzt mit einem Glanzwinkel von nur etwa 17°, wodurch er hier kleinere Dispersion erhält, so dass er nur grössere Verschiebungen hat nachweisen können. Der Verfasser hat bei seinen Phosphoruntersuchungen Zucker in dritter Ordnung mit einem Glanzwinkel von 55° benutzt. Als Plattenmaterial haben sich Imperial-Eklipseplatten als brauchbar erwiesen.

Um die Wellenlängen der verschiedenen Absorptionskanten eines Elementes in verschiedenen Verbindungen miteinander vergleichen zu können, wird die Kassette in dem berechneten Winkel festgeklemmt, so dass sie während einer Untersuchungsreihe feststeht. Auch wird am Plattenhalter unmittelbar vor der Platte ein vertikaler, ungefähr 0·1 mm dicker Molybdändraht gespannt, wie dies Lindh und auch der Verfasser bei seinen früheren Untersuchungen gemacht haben, oder es wird ein feiner, 0·1 mm weiter Spalt, der aus zwei plangeschliffenen Messingstücken hergestellt ist, an dieser Stelle festgelötet. (Diese Anordnung habe ich auf Vorschlag von Dr. Lindh bei meinen letzten Untersuchungen gebraucht und als sehr bequem gefunden.) Hierdurch erhält man nach der Exposition auf der Platte eine weisse Linie auf dunklem Feld bzw. eine dunkle Linie auf weissem Feld. Diese Linie wird „Referenzdraht“ genannt. Durch Aufnahmen von schon bekannten Linien wurde teils der Absolutwert der Wellenlänge bestimmt, teils wurde kontrolliert, dass der Plattenhalter sich nicht während einer Untersuchungsreihe verschoben hat. Für das Auswählen dieser „Referenzlinien“ sei nur folgendes bemerkt. Zunächst muss man eine Linie auswählen, die scharf und leicht erhaltbar ist. Auch muss sie natürlich nahe an dem „Referenzdraht“ liegen. In den früheren Mitteilungen von Lindh und auch in denen des Verfassers ist im allge-

[1] W. Stenström, Diss., Lund 1919.
[2] E. Hjalmar, Zeitschr. f. Physik 1, 451 (1920).

meinen als Referenzlinie die $K\beta_1$-Linie des untersuchten Elements benutzt. Herr Dr. Lindh hat mir freundlichst mitgeteilt, dass er für die in seiner Dissertation beschriebenen Untersuchungen immer dieselbe emittierende Substanz benutzt hat. In meinen früheren Untersuchungen habe ich $Ca_3(PO_4)_2$ auf Kupferantikathode als emittierende Substanz verwendet. Diese Bemerkungen sind sehr wichtig, da es sich gezeigt hat, dass die Wellenlängen dieser Linien von der emittierenden Substanz und von dem Antikathodenmaterial abhängig sind. Wegen dieser sehr interessanten Verhältnisse sei auf einige Untersuchungen von Lindh und Lundquist[1]) verwiesen.

Wenn man den Abstand Kante—„Referenzdraht" ausgemessen hat, kann man in einfacher Weise die Wellenlänge der Kante berechnen. Nun sind aber im allgemeinen die Kanten, die mit so grossen Glanzwinkeln aufgenommen sind, nicht so scharf, dass man sie direkt im Komparator messen kann. Durch Photometrierung kann aber ein vergrössertes Bild von den Schwärzungsverhältnissen auf den Platten erhalten werden, und diese Photogramme kann man dann ausmessen. Die Vergrösserung (ungefähr 15) muss natürlich genau bestimmt werden. (In seinen beiden letzten Abhandlungen hat Lindh nur direkt im Komparator gemessene Wellenlängen mitgeteilt.) Was die Genauigkeit bei diesem Verfahren betrifft, so hängt sie in erster Linie davon ab, wie genau die Lage der Absorptionskante auf der Photometerkurve identifiziert werden kann und ist natürlich um so grösser, je schärfer die Kante ist. (Die Ausmessung der Photometerkurven wird mit einem Millimeterstab durchgeführt.) Um Ungleichmässigkeiten in der Platte zu eliminieren, wurde sie im allgemeinen auf drei verschiedenen Stellen photometriert und dann die Mittelwerte genommen. Die angegebenen Zahlen bedeuten die Mittelwerte.

3. Übersicht über die *K*-Röntgenabsorptionsspektra von Chlor in verschiedenen Verbindungen.

(Nach Messungen von Lindh.)

Bei seinen Studien über die *K*-Röntgenabsorptionsspektra von Chlor hat Lindh, wie schon oben bemerkt wurde, als Gitter Gips in erster Ordnung benutzt. Hierdurch hat er eine kleine Dispersion bekommen, so dass eine Differenz in der Wellenlänge von ungefähr 1·5 X. E. noch innerhalb der Messfehler liegt. Darum ist es schwer, aus seinen Messungen sichere Schlüsse zu ziehen[2]).

[1]) Arkiv f. Matem. Astron. o. Fysik **18**, Nr. 14, S. 3; Nr. 34, S. 1; Nr. 35, S. 1 (1924).

[2]) Der Verfasser hat gemeinsam mit Herrn S. Friberg Untersuchungen im Gange, um die Verhältnisse bei den Chloriden mit größerer Dispersion zu studieren.

In der Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung von seinen Resultaten gegeben.

Tabelle 1.

Verbindung	λ in X. E.	Δλ
Cl_2	4393·8	—
HCl	4385·3	8·5
$MeCl$	4382·9	10·9
$Me(ClO_3)$	4376·9	16·9
$Me(ClO)_4$	4369·8	24·0

Chlor als Element und Chlorwasserstoff sind gasförmig untersucht. Von Chloriden hat Lindh 11 verschiedene Substanzen untersucht, jedoch gefunden, dass sie alle innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Wellenlänge der Kanten geben (vgl. aber oben!). Auch hat er verschiedene Chlorate und Perchlorate untersucht. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte. Die von Lindh bei Chlor sowie bei anderen Elementen nachgewiesene Feinstruktur ist nicht mitgenommen, da sie ihrer Natur nach noch nicht geklärt ist. (In vielen Fällen rührt sie ziemlich sicher, wie Lindh bemerkt hat, von Verunreinigungen her).

Es ergibt sich sofort, dass das freie Element die grösste Wellenlänge der Kante gibt. Dass die Chlorate und Perchlorate konstanten Wellenlängewert geben, hängt natürlich damit zusammen, dass sie das gemeinsame Ion ClO_3 bzw. ClO_4 haben. Zu bemerken ist, dass Chlorwasserstoff eine weichere Kante gibt als die Chloriden. Man muss aber bedenken, dass es in gasförmigem Zustand untersucht ist. Es ist wohl doch anzunehmen, dass die verschiedenartigen Bindungsverhältnisse, die wir in diesen Verbindungen annehmen müssen, sich in der Lage der Absorptionskanten widerspiegeln.

4. Übersicht über die *K*-Röntgenabsorptionsspektra von Schwefel in verschiedenen Verbindungen.

(Nach Messungen von Lindh.)

Bei seinen Untersuchungen über Schwefelverbindungen hat Lindh mit grösserer Dispersion gearbeitet, so dass er hier schon eine Differenz in der Wellenlänge von 0·7 bis 0·8 X. E. hat nachweisen können.

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über seine Resultate. Daraus geht hervor, dass er neben rhombischem und monoklinem Schwefel die anorganischen Verbindungen Schwefelwasserstoff, verschiedene Sulfide, Schwefeldioxyd, mehrere Sulfite und Sulfate und auch einige organische Verbindungen untersucht hat.

Tabelle 2.

Verbindung	a[1]	λ in X. E.	$\Delta\lambda$[2]	Verbindung	a[1]	λ in X. E.	$\Delta\lambda$[2]
S (rhomb.)	0·65	5008·6	—	SO_2	0·85	5004·5	— 4·3
S (monokl.)	0·63	5009·0	—	$Me_2[SO_3]$	1·28	4996·0	— 12·8
Cr_2S_3	0·49	5011·7	+ 2·9	$Me_2[SO_4]$	1·69	4987·9	— 20·9
CS_2	0·50	5011·4	+ 2·6				
FeS	0·50	5011·4	+ 2·6	$Na_2S_2O_3$	0·59	5009·7	+ 0·9
CuS	0·51	5011·3	+ 2·5	$Na_2S_2O_3$	1·48	4992·1	— 16·7
SnS_2	0·51	5011·3	+ 2·5	BaS_2O_3	0·68	5008·0	— 0·8
CoS	0·53	5010.9	+ 2·1	BaS_2O_3	1·50	4991·6	— 17·2
Sb_2S_5	0·54	5010·8	+ 2·0				
Bi_2S_3	0·56	5010·3	+ 1·5	$(RC)_2S$	0·77	5006·1	— 2·7
Ag_2S	0·57	5010·1	+ 1·3	$NH_4(SCN)$	0·70	5007·5	— 1·3
MoS	0·58	5009·9	+ 1·1	$Na(SCN)$	0·68	5008·0	— 0·8
Sb_2S_3	0·58	5009·9	+ 1·1	$Ca(SCN)_2$	0·71	5007·4	— 1·4
Na_2S	0·60	5009·6	+ 0·8	$Ba(SCN)_2$	0·69	5007·6	— 1·2
CdS	0·70	5007·5	— 1·3	$Hg(SCN)_2$	0·69	5007·6	— 1.2
BaS	0.70	5007·5	— 1·3	$Pb(SCN)_2$	0·73	5007·0	— 1·8
H_2S	0·72	5007·1	— 1·7	$Cu(SCN)$	0·79	5005·8	— 3·0
CaS	0·75	5006·6	— 2·2	$Ag(SCN)$	0·83	5005·0	— 3·8
MgS	0·80	5005·6	— 3·2				
ZnS	0·81	5005·3	— 3·5	$(RC)_2SO$	0·98	5001·9	— 6·9
				$(RC)_2SO_2$	1·39	4993·9	— 14·9

Für rhombischen und monoklinen Schwefel hat er dieselbe Wellenlänge der Kante gefunden. Man muss aber bemerken, dass er die Messungen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt hat, und dass monokliner Schwefel hier labil ist. Auch ist daran zu denken, dass die Umwandlung von monoklinen in rhombischen Schwefel stark durch Stösse katalysiert wird, und bei der Herstellung der Absorptionsschicht hat er ja den monoklinen Schwefel sogar fein zerrieben. Man kann also nicht vollkommen sicher sein, ob die erhaltene Kante wirklich dem monoklinen Schwefel zuzuschreiben ist. Der Verfasser beabsichtigt diese Verhältnisse baldigst näher zu studieren.

Die verschiedenen anorganischen Verbindungen mit zweiwertigem Schwefel geben nicht alle dieselben Absorptionskanten. Sie sind in der Tabelle nach fallender Wellenlänge geordnet. Es zeigt sich sogar, dass einige Sulfide weichere Kanten geben als das reine

[1] a = Abstand Kante — $SK\beta_1$ ($\lambda = 5021{\cdot}3$ X. E.) in mm auf der Platte.

[2] Berechnet im Verhältnis zu $\lambda = 5008{\cdot}8$ (Schwefel als Element).

Element. Auf einige Regelmässigkeiten bei diesen Verbindungen komme ich weiter unten zurück.

Alle untersuchten Sulfite geben dieselben Absorptionskanten. Doch muss bemerkt werden, dass nur Verbindungen vom Typus $Me_2[SO_3]$ untersucht sind, so dass man also nichts über die Verhältnisse bei den Verbindungen $MeHSO_3$ aussagen kann. Die Konstitution von diesen Verbindungen ist ja nicht klar. Der Verfasser beabsichtigt Untersuchungen darüber durchzuführen. Die von Lindh untersuchten Substanzen scheinen doch alle das Radikal $[SO_3]^=$ zu enthalten.

Die untersuchten Sulfate (24 verschiedene Verbindungen) geben alle Kanten, die innerhalb der Messfehler identisch sind. Diese Kante müssen wir also dem Radikal $[SO_4]^=$ zuschreiben. Dass auch hier nur neutrale Verbindungen untersucht sind, scheint mir weniger von Bedeutung zu sein, da es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass hier die Konstitution dieselbe ist.

Sehr interessant sind die Messungen, die Lindh mit zwei Salzen der Thioschwefelsäure, nämlich Natrium- und Bariumthiosulfat, ausgeführt hat. Hier hat er drei verschiedene Kanten gefunden, von denen wohl die eine als eine „Feinstrukturkante" anzusehen ist. Die langwelligste Kante fällt beinahe mit derjenigen der Sulfate zusammen, während die kurzwelligste ungefähr der „zweiwertigen" Kante entspricht. (Die zwischen diesen beiden Kanten liegende hat Lindh bei seinen ersten Untersuchungen[1]) nicht gefunden, was wohl so gedeutet werden kann, dass sie bedeutend schwächer ist und vielleicht von Verunreinigungen herrührt.) Die Konstitution dieser Verbindung ist bisher nicht genau bekannt. Gewöhnlich schreibt man

$$\begin{matrix} RO \\ RS \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

nimmt also an, dass die Verbindung ein zweiwertiges und ein sechswertiges Schwefelatom enthält, oder man schreibt mit Werner

$$R_2\left[S\begin{matrix} S \\ O_3 \end{matrix}\right].$$

Die erste Formel hat wohl ihre Stütze darin, dass diese Körper mit Jod sehr leicht unter Bildung von Tetrathionat reagieren nach der Formel

$$NaO\,.\,SO_2\,.\,S\,\boxed{Na + J}\;.\;\boxed{J + Na}\,S\,.\,SO_2\,.\,ONa$$
$$= NaO\,.\,SO_2\,.\,S\,.\,S\,.\,SO_2\,.\,ONa + 2\,NaJ.$$

---

[1]) A. E. Lindh, Compt. rend. **175**, 25, (1922).

Dies ist doch kein Beweis, denn wir wissen nicht, ob die Tetrathionate wirklich die angegebene Struktur haben. Mit den bis jetzt bekannten Röntgenuntersuchungen ist es nicht möglich, zwischen den beiden oben angegebenen Formeln zu entscheiden, doch hoffe ich, dass durch Untersuchungen über die Absorptionskante von Kalium in Kaliumthiosulfat diese Frage sich klären lässt. Die von **Lindh** gefundenen Kanten lassen sich sehr gut in Zusammenhang mit den oben angegebenen Formeln bringen, was er übrigens selbst in seiner Dissertation bemerkt.

Es ergibt sich zuerst, dass die beiden untersuchten Salze eine gemeinsame Kante haben, und zwar eine Kante, die 4 X. E. weicher ist als diejenige, die wir bei den Sulfaten gefunden haben. Benutzen wir die klassischen Strukturformeln, so wird dies Verhältnis durch eine Vergleichung der beiden Formeln

$$\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}-O\\-S\end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

sofort erklärlich. Es ist ja hier eine Schwefel-Sauerstoffbindung durch eine Schwefel-Schwefelbindung ersetzt. Dass dies eine Verschiebung in der Lage der Kante hervorrufen soll, scheint aus den anderen Messungen klar zu sein, besonders wenn wir die Messungen vom Verfasser bei Phosphor berücksichtigen. Dass die Kante weicher sein muss, scheint mir dadurch erklärlich zu werden, dass das reine Element, welches wir ja so entstanden denken können, dass alle Sauerstoffbindungen durch Schwefel ersetzt werden, eine weichere Kante gibt als die Sauerstoffverbindung. Leider ist die Kristallstruktur von Schwefel nicht bekannt, so dass wir über die Lage der verschiedenen Atome im Verhältnis zueinander nichts sagen können.

Was die langwelligste Kante betrifft, so finden wir, dass Bariumthiosulfat eine härtere Kante gibt als die entsprechende Natriumverbindung, geradeso wie wir es bei den Sulfiden gefunden haben. Dies wird ja durch die angegebenen Formeln auch erwartet. Wir können also behaupten, dass die röntgenspektroskopischen Messungen in bester Übereinstimmung mit den angegebenen Formeln stehen. Man könnte vielleicht einwenden, dass die zweite Kante von beigemengtem Schwefel herrühre. Doch ist dann nicht zu verstehen, warum diese Kante nicht für die beiden untersuchten Verbindungen identisch ist. Es wäre aber sehr wünschenswert, z. B. Magnesium- oder Zinkthiosulfat zu untersuchen, da wir hier grössere Verschiebungen in der Lage der „zweiwertigen" Kante erwarten können.

Wir kommen nun zu den von Lindh untersuchten organischen Verbindungen, und zwar zuerst zu den zweiwertigen. Ausser den Rhodaniden hat er zwei Verbindungen vom Typus $(RC_2)S$ untersucht, nämlich Thiodiglykolsäure und Phenylthiodiglykolsäure. Beide geben dieselbe Wellenlänge der Kanten. Die Rhodanide zeigen eigentümliche Verhältnisse. Sie geben alle, mit Ausnahme von Silber- und Cuprorhodanid, Kanten, die innerhalb der Messungsfehler identisch sind. Die beiden genannten Substanzen aber geben zwar einen konstanten Wert, aber einen viel kleineren als die anderen. Diese beiden Substanzen zeigen ja auch in manchen anderen Verhältnissen Eigentümlichkeiten. Ihre Absorptionskanten fallen mit denjenigen zusammen, die man für Verbindungen vom Typus $(RC)_2S$ erhält, was sich vielleicht so deuten lässt, dass man diesen beiden Verbindungen die Struktur $Me(NCS)$ zuschreibt, während die anderen folgender Konstitutionsformel entsprechen sollen $Me(SCN)$.

Man könnte auch daran denken, diese Verschiedenheit durch die grössere Einwirkung von Silber und Kupfer auf das Schwefelatom gegenüber z. B. Calcium zu erklären. Es zeigt sich aber, wenn man die Rhodanide mit den Sulfiden vergleicht, dass dies nicht wahrscheinlich ist, denn Silbersulfid gibt eine weichere Kante als Calciumsulfid, also gerade umgekehrt wie wir bei den Rhodaniden gefunden haben. Es ist aber zur Zeit nicht möglich, etwas Sicheres über diese Verhältnisse zu sagen, sondern ich sehe bis auf die Fertigstellung einiger experimenteller Studien von einer weiteren Diskussion dieser Frage ab.

Was die untersuchten Verbindungen mit vier- und sechswertigem Schwefel betrifft, sei nur hervorgehoben, dass sie alle weichere Kanten geben als die entsprechenden anorganischen Substanzen, d. h. wenn eine Schwefel-Sauerstoffbindung durch eine Schwefel-Kohlenstoffbindung ersetzt wird, dann verschiebt sich die Kante gegen längere Wellen. Die Verschiebungen werden gleich gross, wenn die Substitution beim vier- oder sechswertigen Schwefel gemacht wird. Auch zeigt es sich, dass die Gruppen $HOCO.CH_2$— und C_6H_5— dieselben Einwirkungen auf die Lage der Kanten haben[1]. Es ist aber hier das eigentümliche Verhältnis zu bemerken, dass die Verbindung

$$\begin{array}{l} HOCO.CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad S\begin{matrix} \langle CH_2 \rangle \\ \langle O \rangle \end{matrix}CO \\ \quad\quad\quad | \\ HOCO.CH_2 \end{array}$$

[1]) Vgl. die Verhältnisse bei Phosphor (Mitt. II, Abschnitt 2, A und E, Abschnitt 3).

dieselbe Kante wie die beiden Substanzen:

$$\begin{array}{c} HOCO.CH_2 \\ | \\ S=O \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ S=O \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

gibt, was nicht aus meinen Untersuchungen von Phosphorverbindungen erwartet wäre[1]). Diese Diskrepanz muss aber näher untersucht werden.

5. Über die *K*-Röntgenabsorptionsspektra von Phosphor in verschiedenen Verbindungen.

Eine Zusammenstellung und Diskussion von den vom Verfasser erhaltenen Resultaten ist schon in der II. Mitt. über diesen Gegenstand gegeben, so dass ich hier nur auf diese verweisen kann.

6. Übersicht über einige bei anderen Elementen gefundenen Verhältnisse.

[Nach Messungen von Lindh[2])].

Durch die weiteren Untersuchungen von Lindh ist es sichergestellt, dass Verhältnisse, die mit den oben beschriebenen analog sind, auch bei einigen anderen Elementen herrschen. Lindh hat folgende Elemente untersucht: Silicium, Kalium, Calcium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan und Eisen[3]). Wir wissen also bis jetzt, dass die *K*-Röntgenabsorptionsspektra von der chemischen Konstitution bei den Elementen Nr. 14 bis 26 abhängig sind (Nr. 21 *Sc* ist doch noch nicht untersucht) und bei Nr. 18 *Ar* können natürlich keine Untersuchungen gemacht werden). Nur bei Kalium ist das experimentelle Material so gross, dass es eine Diskussion der Resultate erlaubt. Die Messungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die untersuchten Kaliumverbindungen teilt Lindh nach der Wellenlänge der Absorptionskanten in folgende Gruppen ein: 1. KCN; 2. $KSCN$, KCl, KJ; 3. $K_2S_2O_8$, K_2SO_4, $KClO_4$, doch scheint es mir, als nehme Rhodankalium eine Stellung zwischen den Gruppen 1 und 2 ein.

Die Verbindungen, in denen Kalium nach der klassischen Valenzlehre an Sauerstoff gebunden ist, geben die kurzwelligsten Kanten. Bei allen Substitutionen wird diese nach längeren Wellen verschoben,

---

[1]) Hängt vielleicht mit der Ringbildung zusammen.

[2]) Loc. cit. 1924 und 1925.

[3]) D. Coster, Zeitschr. f. Physik **25**, 83 (1924) hat einige Messungen über *Ti*, *V*, *Cr* und *Mn* veröffentlicht. Wegen dieser Untersuchung vgl. Lindh, Zeitsch. f. Physik loc. cit.

Tabelle 3.

Atom Nr.	Verbindung	λ in X. E.	Atom Nr.	Verbindung	λ in X. E.
14	Si	6731·0	24	Cr	2066·3
	SiO_2	6707·5		Cr_2S_3	2063·9
	Me_2SiO_3	6707·5		$Cr(OH)_3$	2061·9
				$Cr_2(SO_4)_3$	2062·0
19	K	3431·0		Me_2CrO_4	2059·9
	KCN	3429·3		$K_2Cr_2O_7$	2059·5
	$KSCN$	3428·7			
	KJ	3428·3	25	Mn	1892·1
	KCl	3428·0		$MnCl_2$	1889·3
	$K_2S_2O_8$	3427·3		$MnSO_4$	1889·3
	K_2SO_4	3426·7		$MnCO_3$	1889·4
	$KClO_4$	3426·3		MnO_2	1887·7
				$KMnO_4$	1886·3
20	Ca	3064·3	26	Fe	1740·5
	$CaCO_3$	3060·5		FeS	1738·9
22	Ti	2491·2		$FeSO_4$	1738·3
	TiO_2	2482·6		$FeCl_3$	1737·2
				Fe_2O_3	1737·3
23	V	2263·0		$Fe(OH)_3$	1737·1
	V_2O_5	2257·2		$(NH_4)Fe(SO_4)_2$	1737·3
	NH_4VO_3	2257·1		$FePO_4$	1737·1

und zwar am meisten, wenn Sauerstoff durch Kohlenstoff ersetzt wird. Bei den anderen Elementen sei nur folgendes bemerkt: Bei dreiwertigem Chrom finden wir weichere Kante für das Sulfid als für das Oxyd. Ebenso ist es auch bei Eisen. Bei Mangan und Eisen können wir aber nicht zwischen Metall-Chlor- und Metall-Sauerstoffbindungen entscheiden, während diese Bindungen sich nach den Messungen von Coster bei Chrom unterscheiden, und zwar so, dass die Chlorverbindung die weichere Kante gibt. Hier zeigt sich auch das interessante Phänomen, dass die Verbindung

$$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$$

eine weichere Kante gibt, als was man für das Nitrat erwarten sollte[1]). Über die Verhältnisse bei komplexen und kristallwasserhaltigen Substanzen beabsichtigt der Verfasser bald eingehende Untersuchungen durchzuführen.

[1]) Coster (loc. cit.) gibt folgende Wellenlängen an: $CrCl_3$ $\lambda = 2063{\cdot}0$ X. E., Cr_2O_3 $\lambda = 2060{\cdot}6$ X. E., $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ $\lambda = 2063{\cdot}8$ X. E.

7. Vergleich der bei verschiedenen Elementen gefundenen Verhältnisse.

Wenn man die oben beschriebenen Ergebnisse miteinander vergleicht, findet man, dass mit Ausnahme von Schwefel es überall gilt, dass das reine Element die langwelligste Absorptionskante gibt. Das Schwefel als Element eine härtere Kante gibt als Schwefel in einigen der untersuchten Sulfide führt Lindh auf die komplizierte Struktur des Schwefelmoleküls zurück. Weiter zeigt es sich, dass für ein bestimmtes Element die Absorptonskante mit steigender Valenz härter wird. Dies gilt aber nur, wenn in den verschiedenen Valenzstufen die direkt an das absorbierende Atom gebundenen Atome oder Atomgruppen dieselben sind, was der Verfasser bei Phosphor nachgewiesen hat.

Um die Grösse der Verschiebungen bei den verschiedenen Elementen miteinander zu vergleichen, können wir in verschiedener Weise vorgehen. Zuerst wollen wir untersuchen, wieviel die Kante sich verschiebt, wenn das Atom eines von seinen äusseren Elektronen abgibt, und zwar zu einem Sauerstoffatom. Da die untersuchten Elemente nicht alle als einwertig positive auftreten können, bilden wir die Differenzen als Mittelwerte, indem wir die gefundene Verschiebung durch die Anzahl abgegebener Elektronen teilen. Eine Zusammenstellung von den so gefundenen Zahlen ist in der Tabelle 4 gegeben. $\Delta\lambda$ ist die direkt gemessene Verschiebung und n die Anzahl abgegebener Elektronen. ΔV ist nach Einsteins Formel berechnet.

Es zeigt sich zuerst, dass die Verschiebungen in der Wellenlänge pro Valenz im allgemeinen mit steigender Ordnungszahl des absorbierenden Atoms kleiner wird. So finden wir für Silicium 5·9 X. E., für Eisen aber nur 1·1 X. E.[1]. Die Zahlen, die für ein bestimmtes Element aus verschiedenen Valenzstufen berechnet sind, stimmen ziemlich gut überein, doch liegen die Abweichungen mehrmals ausserhalb der Messfehler. Was die relativen Verschiebungen betrifft, ist es schwer, etwas zu sagen. Sie scheinen von derselben Grössenordnung zu sein (vgl. jedoch Kalium). Überhaupt ist es schwer, aus den angegebenen Zahlen einige Schlüsse zu ziehen. Es ist wohl auch anzunehmen, dass den Zahlen keine reelle Bedeutung zukommt, doch scheint es mir, als könnten sie dazu benutzt werden, um zu schätzen, wie grosse Verschiebung man für eine bestimmte Verbindung erwarten kann. Vergleichen wir die Verbindungen, in denen wir edelgasähnliche Ionen

[1]) Die entsprechenden Werte für $\frac{\Delta V}{n}$ sind 1·6 bzw. 4·5 Volt.

Tabelle 4.

Abs. Atom	Substanz	n	$\Delta\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{n}$	$\frac{\Delta\lambda / n}{\lambda_{Element}}$	ΔV
14 Si	$Me_2[SiO_3]$	4	23·6	5·9	$8{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	6·4
15 P	$Me_3[PO_4]$	5	20·8[1]	4·2[1]	7·4[1]	8·8[1]
	$(RO)_3P$	3	11·6	3·9	6·8	4·9
16 S	$Me_2[SO_4]$	6	20·9	3·5	7·0	10·3
	$Me_2[SO_3]$	4	12·8	3·2	6·4	6·3
17 Cl	$Me[ClO_4]$	7	24·0	3·4	7·7	15·3
	$Me[ClO_3]$	5	16·9	3·4	7·7	10·8
18 Ar	—	—	—	—	—	—
19 K	$K^+[ClO_4]$	1	4·7	4·7	12·2	4·9
20 Ca	$Ca^{++}[CO_3]$	2	3·8	1·9	6·2	5·0
21 Sc	—	—	—	—	—	—
22 Ti	TiO_2	4	8·6	2·2	8·8	17·0
23 V	V_2O_5	5	5·8	1·2	5·3	14·0
24 Cr	$Me_2[CrO_4]$	6	6·4	1·0	4·8	18·7
	$Cr(OH)_3$	3	4·4	1·1	5·3	12·7
25 Mn	$Me[MnO_4]$	7	5·8	0·8	4·2	20·0
	$[MnO_2]$	4	4·4	1·1	5·8	15·2
	$Mn^{++}[SO_4]$	2	2·8	1·4	7·3	9·7
26 Fe	$Fe^{+++}[PO_4]$	3	3·4	1·1	6·3	13·9
	$Fe^{++}[SO_4]$	2	2·2	1·1	6·3	9·0

haben, d. h. die höchsten Valenzstufen der Elemente *Si* — *Ca*[2]), so finden wir, dass mit steigender Anzahl abgegebener Elektronen die Voltdifferenzen steigen, geradeso, wie wir es für die verschiedenen Verbindungen eines einzelnen Elements gefunden haben.

Bei konstanter Valenz ist die Lage der Absorptionskante eines Atoms von den an dieses direkt gebundenen Radikalen abhängig. Die Richtung der Verschiebung bei einem bestimmten Vertausch von diesen Radikalen scheint bei den verschiedenen Elementen dieselbe zu sein. Ich muss aber dazu bemerken, dass die hier miteinander verglichenen Verbindungen alle das absorbierende Atom als positives Ion enthalten, wenn wir nämlich die Verbindungen nach Kossel als heteropolar ansehen. Betrachten wir z. B. die Vertauschung von Sauerstoff gegen Schwefel, was bei

1) Berechnet im Verhältnis zu violettem Phosphor ($\lambda = 5771{\cdot}5$), da diese Modifikation bei gewöhnlichen Verhältnissen die stabile ist.

2) Für die anderen Elemente kennen wir wohl nicht sicher die Elektronenanordnungen.

folgenden Elementen möglich ist: Phosphor [Verbindungen $(RC)_3PO$; $(RC)_3PS$], Schwefel ($Me_2[SO_4]$; $Me_2[S_2O_3]$), Kalium [$K_2(SO_4)$; $KSCN$], Chrom [$Cr(OH)_3$; Cr_2S_3] und Eisen ($Fe[SO_4]$; FeS). Wenn wir die Wellenlängendifferenzen berechnen und mit der Anzahl „Valenzen", die vertauscht werden, dividieren, so erhalten wir folgende Zahlenreihe:

1·4 4·0 1·9 0·7 0·3.

Bei Schwefel dürften wohl besondere Verhältnisse vorliegen[1]. Anders zeigt es sich, dass die Differenzen mit steigender Ordnungszahl kleiner werden. Bei allen Verbindungen wird die Kante durch Substitution von Sauerstoff gegen Schwefel weicher. Überhaupt zeigt es sich, dass von allen untersuchten Verbindungen bei konstanter Valenz diejenige die härteste Kante gibt, in der das absorbierende Atom seine Valenzelektronen zum Sauerstoff abgegeben hat, also nach der alten Valenzlehre mit Sauerstoff verbunden ist.

Vergleichen wir noch den Ersatz einer Sauerstoffbindung durch eine Kohlenstoffbindung, was bei folgenden Elementen möglich ist: Phosphor ($Me_2[(RC)PO_3]$; $Me[(RC)_2PO_2]$; $[(RC)_3PO]$; $Me[(RC)(H)PO_2]$); Schwefel [$(RC)_2SO_2$], Kalium (KCN), so finden wir die mit den oben angegebenen analogen Zahlen:

P. 4·4 4·2 3·2 4·0; S. 3·0; K. 1·7.

Wir finden, abgesehen von $[(RC)_3PO]$, das sich ja als indifferenter Körper von den anderen unterscheidet, konstanten Wert für Phosphor und auch, dass die Verschiebungen mit steigender Ordnungszahl kleiner werden. Andere Vertauschungen lassen sich nicht untersuchen, da sie nur bei Phosphor etwas genauer bekannt sind.

Hier sei nur noch bemerkt, dass es scheint, als ob gasförmig untersuchte Verbindungen eine weichere Kante geben als die gleichstruktuierten festen. Lindh hat nämlich für Siliciumdioxyd dieselbe Kante gefunden wie für die Silikate, während für gasförmiges Schwefeldioxyd eine weichere Kante als für die Sulfite gefunden wurde[2]. Ob dies allgemein gilt, lässt sich nicht sagen und muss näher untersucht werden[3].

---

[1] Kalium scheint einen etwas höheren Wert zu geben als in die Reihe passt, was wohl auch zu verstehen ist.

[2] Vgl. Abschnitt 8. Lindh hat auch gefunden, dass CS_2 eine weichere Kante gibt als $(RC)_2S$ (fest). Es ist wohl aber schwer zu sagen, in welcher Weise der Schwefel in diese Verbindungen eingeht. Sie sind wohl als homöopolar aufzufassen.

[3] Verfasser beabsichtigt einige Substanzen in verschiedenen Aggregatzuständen zu untersuchen.

8. Theoretische Erörterung.

Eine theoretisch befriedigende Erklärung für die Verschiebungen der Absorptionskanten von verschiedenen Verbindungen zu geben, ist wohl bis jetzt nicht möglich. Dazu kennen wir die Verhältnisse im Molekül und Kristall zu wenig. Einen ersten Versuch in dieser Richtung hat Wenzel[1]) gemacht, der das Verhältnis zu erklären versucht, dass die Absorptionskante von Chlor in Perchlorat härter ist als von Chlor in Chloriden, und zwar in ungefähr folgender Weise: Nimmt man mit Kossel an, dass die Bildung von *MeCl* dadurch zustande kommt, dass das Metallatom sein Valenzelektron zum Chloratom abgibt, so dass also die Aussenschale des Chlorions 8 Elektronen hat und die Bildung von Perchloration dadurch, dass das Chloratom 7 Elektronen an die Sauerstoffatome abgibt, so unterscheiden sich die beiden Chloratome dadurch, dass das eine einfach negativ geladen ist, während das andere eine siebenfach positive Ladung hat. Dadurch wird ohne weiteres erklärlich, dass das letztere Ion eine härtere Kante gibt als das erstere. Unter sehr vereinfachten Annahmen hat Wenzel auch die Grösse der Verschiebung berechnet, findet aber diese mehrfach zu gross, was auch sehr erklärlich ist. In derselben Weise lässt es sich ja qualitativ erklären, dass die Chlorate weichere Kanten geben als die Perchlorate, da hier ja das Chlorion nur fünffach positiv ist. Nun muss man allerdings nach Fajans annehmen, dass wir in diesen Ionen nicht voll ausgebildete starre Ionen haben, sondern ziemlich grosse Deformation. Dies ändert aber nichts in der Richtung der Verschiebung, sondern nur in der Grösse.

Neulich hat Coster[2]) einen Versuch gemacht, die Tatsache zu erklären, dass das reine Element die langwelligste Kante gibt. Er nimmt an, dass die äusserste Elektronenhülle in den Verbindungen deformiert ist, und zwar in der Weise, dass der Radius vergrössert ist. Hierdurch wird die Hubarbeit für ein *K*-Elektron grösser, d. h. die Kante wird härter. Diese einfache Betrachtungsweise gilt aber nur, solange die Elektronenanzahl der äussersten Hülle nicht vergrössert wird, also nur für homöopolare Verbindungen und für solche mit dem absorbierenden Atom als positives Ion. Im folgenden wird ein Versuch gemacht, das Verhältnis zu erklären, dass bei konstanter Valenz verschiedene Verbindungen verschiedene Kanten geben können. Dabei begnügen wir uns mit den einfachsten Verbindungen.

---

[1]) Naturw. **10**, 464 (1922).
[2]) Zeitschr. f. Physik **25**, 83 (1924).

Von den untersuchten Verbindungen müssen wir die einfachsten Verhältnisse bei den Chloriden und Sulfiden erwarten. Diese Substanzen können wir mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit als heteropolar ansehen, jedoch mit mehr oder minder weitgehender Deformation der Ionen. Bis jetzt sind aber nur die Sulfide einer Diskussion zugänglich. In der Tabelle 5 habe ich die Sulfide zusammengestellt, die von Lindh auf Schwefelabsorption untersucht sind und deren Gitterstruktur aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt ist. Hier sind die Abstände zwischen benachbarten Ionen sowie die Wellenlänge der Absorptionskante und deren $\frac{\nu}{R}$ tabelliert.

Tabelle 5.

Substanz	Gittertypus	r in Å. E.	λ	$\frac{\nu}{R}$
MgS	$NaCl$	2·54	5005·6	182·05
CaS	$NaCl$	2·80	5006·6	182·02
BaS	$NaCl$	3·18	5007·5	181·98
ZnS	ZnS	2·34	5005·3	182·05
CdS	Wurzit	2·57	5007·5	181·98

Die Tabelle ist durch einen Strich nach BaS in zwei Teile geteilt. Die obere enthält die Verbindungen mit edelgasähnlichen Kationen (8 Aussenelektronen), während die untere diejenigen enthält, deren Kationen nicht edelgasähnlich sind (18 Aussenelektronen). Es zeigt sich sofort, dass innerhalb jeder Abteilung die Wellenlänge der Absorptionskante mit steigendem Ionenabstand länger wird. Eine Möglichkeit dies zu erklären, scheint mir folgende zu sein:

Wir nehmen mit Kossel[1]) an, dass die Bildung der Verbindung dadurch zustande gekommen ist, dass das Metallatom seine äusseren zwei Elektronen dem Schwefelatom abgegeben hat. Dass dies in erster Annäherung richtig ist unterliegt wohl keinem Zweifel. Wir wollen aber auch die Deformation des Schwefelions durch das Kation berücksichtigen[2]). Da es sich hier um feste Substanzen in symmetrischen Gittern handelt, kann keine einseitige Deformation eintreten, sondern wir denken uns die Deformation als eine Vergrösserung des „Ionenradius". Wie die Gitterabstände zeigen, kommen die Ionen einander

[1]) Ann. d. Phys. **49**, 229 (1916).

[2]) Betreffs Deformationserscheinungen vgl. K. Fajans, Naturw. **11**, 165 (1923); K. Fajans und O. Hassel, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 495 (1923); K. Fajans und G. Joos, Zeitschr. f. Physik **23**, 1 (1924); K. Fajans, Zeitschr. f. Krist. **61**, 18 (1925), wo mehr Literatur angegeben ist.

näher in MgS als in BaS, wodurch natürlich auch die Deformation des Schwefelions in erster Verbindung grösser wird als in zweiter, da die Kationen dieselbe Ladung und Struktur haben. Die Deformation des Schwefelions nimmt also in folgender Reihe ab:

$$MgS > CaS > BaS.$$

Wir können also sagen, dass mit steigender Deformation des Schwefelions die Kante härter wird. Dass es wirklich so sein muss, ist durch eine einfache Überlegung leicht einzusehen (vgl. z. B. Coster, loc. cit.).

Innerhalb der Gruppe ZnS und CdS zeigt sich derselbe Gang. Doch wenn man die beiden Gruppen miteinander vergleicht, ergeben sich sofort Unstimmigkeiten. So gibt Zink- und Magnesiumsulfid ungefähr identische Kanten, so auch Cadmium- und Bariumsulfid, doch sind die Gitterabstände der Zink- und Cadmiumverbindungen bedeutend kleiner. Es ist aber eine allgemeine Tatsache, dass die nicht edelgasähnlichen Ionen nicht direkt mit den edelgasähnlichen verglichen werden können. Man muss bei jenen ganz andere Verhältnisse annehmen, was ja durch die verschiedenartige Struktur der Ionen erklärt wird. Ehe es nicht mehr experimentelles Material gibt, lohnt es sich nicht, auf dies Verhältnis näher einzugehen.

Hier sei nur noch auf einige andere Regelmässigkeiten hingewiesen, die durch die gemachte Annahme erklärlich werden. Ag^{+} und Cd^{++} haben dieselbe Struktur. Wegen der grösseren Ladung des Cadmiumions muss die Deformation des Schwefelions in Cadmiumsulfid grösser sein als im Silbersulfid. Dementsprechend gibt auch Cadmiumsulfid eine härtere Kante als die Silberverbindung. Dasselbe gilt für das Verhältnis zwischen Natrium- und Magnesiumsulfid und auch für Zinnsulfid und Antimonpentasulfid.

Betrachten wir die Verhältnisse bei den positiven Ionen, z. B. K^{+}, so müssen wir hier das Umgekehrte erwarten, indem wir hier die Deformation als eine Verkleinerung des „Ionenradius" ansehen müssen. Nun wissen wir aus anderen Erscheinungen, dass die Deformierbarkeit der Kationen viel kleiner ist als diejenige der Anionen. Deshalb scheint es nicht so eigentümlich, dass Lindh für Kaliumchlorid und Jodid dieselbe Kante gefunden hat. Auch müssen wir wohl annehmen, dass die Deformation des Kaliumions in Kaliumchlorid grösser ist als z. B. in Kaliumchlorat, was auch dem Ergebnis entspricht, dass die letzte Verbindung die kurzwelligere Kante gibt[1]).

[1]) Die Tatsache, dass Schwefeldioxyd (gasförmig) eine weichere Kante gibt als das Radikal $(SO_3)^{=}$ wird nach diesen Überlegungen auch erklärlich. Im gasförmigen Zustand müssen wir nämlich eine grössere Deformation annehmen als im festen.

Auf die oben dargelegte Theorie hoffe ich bald im Zusammenhang mit mehr experimentellem Material zurückzukommen.

9. Über die Verwendung der Röntgenabsorptionsspektra für chemische Konstitutionsbestimmungen.

Oben habe ich eine Übersicht über die bis jetzt bekannten Tatsachen betreffs des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra gegeben. Wir werden nun untersuchen, inwieweit man durch derartige Untersuchungen die Konstitution einer Verbindung bestimmen kann. Wenn es sich nur darum handelt, zu bestimmen, mit welcher Valenz ein Atom in eine Verbindung eingeht, können wir sagen, dass dies für die Elemente Silicium bis Eisen möglich ist, ja mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit auch für Nickel und Cobalt. Für die Elemente Natrium bis Aluminium ist es wohl auch prinzipiell möglich, doch liegen hier grosse experimentelle Schwierigkeiten wegen der leichten Absorbierbarkeit dieser langwelligen Strahlen vor. Gilt es aber zu bestimmen, welche Atome oder Atomgruppen direkt ein Atom umgeben, so können wir sichere Resultate im allgemeinen nur für die leichteren Elemente erwarten. Wir können nämlich behaupten, dass, wenn zwei Verbindungen dieselbe Konstitution haben, sie auch dieselbe Absorptionskante besitzen. Das Entgegengesetzte lässt sich aber nicht allgemein sagen. Auch kann man, wie aus der oben mitgeteilten Übersicht hervorgeht, ungefähr voraussagen, in welcher Richtung eine Substitution von zwei Gruppen die Kante verschieben wird, wenn es bei einem Element bekannt ist. Für Konstitutionsermittlungen kann man also die Methode in der Weise verwenden, dass man die Absorptionskanten verschiedener Verbindungen miteinander vergleicht. Es muss aber hervorgehoben werden, dass man, ehe die Verhältnisse noch näher studiert sind, die Methode mit grösster Vorsicht verwenden muss. Auch muss man zusehen, dass während der Aufnahme des Spektrums nicht etwaige Reaktionen eintreten können. Wenn diese sich aber nicht zu schnell abspielen, so werden sie sich im allgemeinen in dem Aussehen des Spektrums wiederfinden.

Die angegebene Methode dürfte sich wohl speziell für die Elemente Phosphor bis Chlor als brauchbar erweisen. Hier gibt es ja auch mehrere Verbindungen, deren Konstitutionen noch nicht bekannt sind. Im vorangehenden habe ich schon einige erörtert und in der folgenden Abhandlung wird über einige Untersuchungen von Phosphorverbindungen berichtet. Die Untersuchungen des Verfassers werden auch auf die Verbindungen von Chlor und Schwefel erweitert.

Der grösste Vorteil der Methode liegt natürlich darin, dass man die Substanzen in den Aggregatzuständen untersuchen kann, in denen sie unter gewöhnlichen Verhältnissen vorliegen und nicht etwa Lösungen benützen muss, was ja bei anderen Methoden im allgemeinen notwendig ist. Dass die rein chemischen Methoden, die sich auf Umsetzungen stützen, oft zu falschen Schlussfolgerungen führen, dafür findet man in der Literatur mehrmals Beweise.

Es scheint auch, als wäre man bei den Untersuchungen nicht nur an die K-Spektra gebunden. Von J. Tandberg[1]) und später auch von Coster[2]) ist gezeigt, dass die L-Spektra auch von der chemischen Konstitution beeinflusst sind. Auch über die Verhältnisse bei M-Spektra sind im hiesigen Physikalischen Institut Untersuchungen im Gange. Ehe aber nicht systematische Untersuchungen von chemisch wohlbekannten Verbindungen durchgeführt sind, lässt sich über die Verwendbarkeit von diesen Serien nichts Bestimmtes sagen.

Zusammenfassung.

Um zu untersuchen, inwieweit man durch Untersuchungen von Röntgenabsorptionsspektra chemische Konstitutionen bestimmen kann, habe ich die bis jetzt bekannten Arbeiten auf diesem Gebiet mit einander verglichen.

Zuerst ist eine kurze Übersicht über vom Verfasser benutzte experimentelle Anordnungen gegeben (Kap. 2). Danach (Kap. 3 bis 6) sind die Messungen von Lindh vom Standpunkt der Konstitutionsermittlungen diskutiert und in Kap. 7 ein Vergleich der bei verschiedenen Elementen gefundenen Verhältnisse gegeben.

Vom Standpunkt der „Deformationstheorie“ sind die Ergebnisse bei den einfachsten Verbindungen theoretisch erörtert. So weit das experimentelle Material bis jetzt zeigt, erhält man dieselbe Reihenfolge für die deformierende Einwirkung der Kationen, wie man aus anderen Tatsachen gefolgert hat (Kap. 8).

Die Verwendung der Röntgenabsorptionsspektra für Bestimmung chemischer Konstitution ist in Kap. 9 diskutiert worden.

---

[1]) J. Tandberg, Arkiv f. Matem. Astron. o. Fysik, Bd. 18, Nr. 14, S. 1 (1924).
[2]) Loc. cit.

Lund, Chemisches Institut der Universität.
Februar 1925.

Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektra. IV[1].

Über die Konstitution der phosphorigen Säure und einiger Derivate.

Von

Otto Stelling.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 5. 25.)

I. Die phosphorige Säure, deren Ester und Metallverbindungen.

1. Übersicht über frühere Untersuchungen.

Die Frage nach der Konstitution der phosphorigen Säure und ihrer Derivate ist Gegenstand für viele schöne und gründliche Untersuchungen gewesen. Da es meines Wissens, mit Ausnahme von der in russischer Sprache erschienenen, bis 1906 bearbeiteten Übersicht von Arbusov, keine zuzammenfassende Darstellung über die Entwicklung dieser sehr interessanten Konstitutionsfrage gibt, halte ich es für zweckmässig, hier zuerst eine solche zu geben. Hierbei alle auf diesem Gebiete erschienenen Abhandlungen zu berücksichtigen ist wegen Platzmangel nicht möglich.

Wie bekannt, handelt es sich um die Frage nach der Valenz des Phosphors in dieser Verbindung. Man hat zuerst die beiden Formeln I und II diskutiert, die sich ja auf die alte Valenzlehre stützen, dazu kommt noch die Wernersche Formel III

$$\begin{matrix} HO \searrow \\ HO - P \\ HO \nearrow \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HO \searrow \\ HO - P{=}O \\ H \nearrow \end{matrix} \qquad H_2[HPO_3].$$

I II III

In dieser Arbeit wollen wir durch die Strukturformeln nur darstellen, in welcher Ordnung die verschiedenen Atome im Verhältnis zum Phosphoratom liegen, also z. B. durch Formel II wollen wir nur

[1] I. Mitt. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **131**, 48 (1923); II. u. III. Mitt. siehe die vorhergehenden Abhandlungen.

bezeichnen, dass direkt am Phosphor drei Sauerstoffatome und ein Wasserstoffatom gebunden sind. Wir sehen sofort, dass in dieser Hinsicht kein Unterschied zwischen den Formeln II und III herrscht und wir wollen daher nicht zwischen diesen unterscheiden. Von diesem Standpunkt aus wollen wir das historische Material betrachten.

Formel II hat wohl im allgemeinen die grösste Anerkennung bekommen. Diese Formel wurde zuerst von Wurtz[1]) vorgeschlagen. Er sah die Verbindung als „Phosphorsäure, in der ein Äquivalent Sauerstoff gegen Wasserstoff ersetzt ist“ an. Zu derselben Auffassung wurde Rammelsberg[2]) durch seine umfassenden Studien über die verschiedenen Phosphite geführt, indem er sich darauf stützte, dass die phosphorige Säure nur zwei gegen Metall vertauschbare Wasserstoffatome enthält. Einige Jahre früher hatte indessen Railton[3]) aus absolutem Alkohol und Phosphortrichlorid eine Verbindung dargestellt, die auf eine PO_3-Gruppe drei Äthylgruppen enthielt. Durch Hydrolyse konnte diese Verbindung in Derivate der phosphorigen Säure übergeführt werden, und man erteilte beiden Verbindungen dieselbe Konstitution, und zwar nach Formel I. Diese Annahmen liegen ja auch am nächsten, wenn man auf die Bildung von phosphoriger Säure aus Phosphortrichlorid und Wasser denkt. Von Zimmermann[4]) wurde gezeigt, dass die von Railton dargestellte Verbindung wirklich nach Formel I konstitutiert ist. Er meinte, er hätte auch ein Trinatriumsalz von phosphoriger Säure hergestellt und dadurch bewiesen, dass auch die Säure selbst nach Formel I konstituiert wäre. Durch spätere Forscher, zuerst von Amat[5]), wurde aber gezeigt, dass eine solche Verbindung, wenn sie überhaupt existenzfähig ist, noch nicht dargestellt ist. Die mit der Annahme von drei Hydroxylgruppen wenigstens scheinbar im Widerspruch stehende Tatsache, dass die Säure nur zweibasisch wirkt, sucht Mentschutkin[6]) durch Zuhilfenahme des zuerst von Wurtz[7]) und Kekule[8]) hervorgehobenen Unterschieds zwischen Basisität und Anzahl der Hydroxylgruppen in organischen Säuren zu erklären.

---

[1]) Er schrieb mit den alten Formelzeichen HPO_4, $2HO$, was ja aber nichts anderes ist als HPO, $2HO$, also unsere Formel II; Wurtz, Ann. **58**, 62 (1845). Ann. Chim. Phys. [3] 16.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **100**, 10 (1866).

[3]) Ann. d. Chemie **133**, 348 (1854).

[4]) Ann. d. Chemie **175**, 1 (1875).

[5]) Ann. Chim. Phys. [6] **24**, 289 (1891).

[6]) Dissert. Petersburg 1866.

[7]) Ann. Chim. Phys. [3] **63**, 101.

[8]) Lehrbuch.

Einige der schönsten Arbeiten auf diesem Gebiet hat Michaelis zusammen mit vielen Mitarbeitern veröffentlicht. Nach einigen misslungenen Versuchen[1]), die aber sehr gut zeigen wie unvollständig die rein chemische Methode zur Untersuchung von Konstitutionen ist, machte er im Jahre 1897 zusammen mit Becker[2]) eine sehr interessante Untersuchung, wodurch er meinte, er hätte die Frage einwandfrei gelöst. Zunächst untersucht er die Konstitution der Diester der Säure, gibt aber auch einen Beweis dafür, dass diese Verbindungen mit der freien Säure gleichstrukturiert sind. Dieser Beweis besteht darin, dass es ihm gelungen ist, die Ester aus Bleiphosphit und Alkyljodid darzustellen. Diese Reaktion geht aber sehr träge und erst durch längeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, wodurch ihre Beweiskraft natürlich herabgesetzt wird. Die Konstitution der Ester bestimmt er in folgender Weise. Aus den Estern stellt er mit metallischem Natrium eine Verbindung her, die er dann mit Alkyljodid reagieren lässt, wodurch er die Diester der entsprechenden Phosphinsäure erhält. Er deutet die Reaktionen in folgender Weise:

$$\begin{matrix}RO\\RO\\H\end{matrix}\!>P{=}O+Na \rightarrow \begin{matrix}RO\\RO\\Na\end{matrix}\!>P{=}O \rightarrow \begin{matrix}RO\\RO\\R_1\end{matrix}\!>P{=}O+NaJ.$$

Er diskutiert aber auch die Möglichkeit, dass die Verbindung aus der nach Formel I konstituierten phosphorigen Säure entstehen kann, nämlich in folgender Weise:

$$\begin{matrix}RO\\RO\\HO\end{matrix}\!>P+Na \rightarrow \begin{matrix}RO\\RO\\NaO\end{matrix}\!>P \rightarrow \begin{matrix}RO\\RO\\NaO\end{matrix}\!>P\!<\!\begin{matrix}R_1\\ \\J\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}RO\\RO\\R_1\end{matrix}\!>P{=}O+NaJ.$$

In einer anderen Arbeit[3]) hat er aber gezeigt, dass Ätoxylderivate von dreiwertigem Phosphor zwar bei hoher Temperatur mit Methyljodid reagieren können, aber nicht mit Äthyljodid. Die von ihm dargestellte Natriumverbindung reagiert aber in der Kälte stürmisch sowohl mit Methyl- wie mit Äthyljodid. Er meint also, dass die Natriumverbindung mit fünfwertigem Phosphor konstituiert ist. Ich habe diese Untersuchungen so gründlich referiert, weil sie für die folgende Diskussion meiner eigenen Messungen von grosser Bedeutung sind.

Von den Vertretern der Formel I sei nur noch Lewitsky[4]) genannt. Er kann aber keinen zwingenden Beweis für seine Auffassung

[1]) Michaelis u. Amanoff, Ber. **7**, 1688 (1874). Vgl. Geuther Jahrb. **200**, 206 (1876).
[2]) Michaelis und Becker, Ber. **30**, 1003 (1897).
[3]) Michaelis und Kaehne, Ber. **31**, 1048 (1898).
[4]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**, 215 (1903).

bringen. (Bildungsweise der Säure aus Phosphortrichlorid, leichte Oxydierbarkeit usw.) Er diskutiert auch Michaelis' Strukturbeweis, meint aber, dass die Natriumverbindung dreiwertigen Phosphor enthielte, und dass ein eigentümlicher Übergang in fünfwertigen unter dem Einfluss von Alkyljodid vor sich gehe. Es ist aber nicht zu verstehen, warum er nicht ebensogut einen solchen Übergang bei der Bildung der Säure unter dem Einfluss von Wasser annehmen kann.

Eine neue Methode für die Bestimmung der in Frage stehenden Konstitution hat Arbusov[1]) benutzt. Er zeigt, dass eine ganze Reihe von Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor mit Cuprohologeniden reagieren, während die Verbindungen mit fünfwertigem Phosphor diese Eigenschaft nicht haben. Nun reagieren zwar die Triester der phosphorigen Säure mit diesen Körpern, aber nicht die Diester. Diese sollen also fünfwertigen Phosphor enthalten und die Struktur II haben.

Einer von den letzten Versuchen auf diesem Gebiet sei auch erwähnt, nämlich derjenige von Palazzo und Maggiacomo[2]). Sie untersuchen die Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Diazoäthan und finden, dass nur Diäthylester entsteht, und zwar in quantitativer Ausbeute. Die Säure soll also nur zwei Hydroxylgruppen enthalten. Es gibt aber Verbindungen, die sicher Hydroxylgruppen enthalten, aber doch nicht mit Diazoäthan reagieren, z. B. Triphenylcarbinol, Benzylalkohol und Benzhydrol.

Über die phosphorige Säure, deren Ester und Metallesterverbindungen hat T. Milobendski mit mehreren Mitarbeitern[3]) eine Reihe Untersuchungen gemacht. Er nimmt an, dass die phosphorige Säure in zwei verschiedenen tautomeren Formen, entsprechend den beiden Formeln I und II, existiere[4]). Den Metallverbindungen z. B. $Ag(C_2H_5)_2PO_3$ und $Na(C_2H_5)_2PO_3$ schreibt er die Konstitution nach Formel I zu. Hierbei stützt er sich auf eine von ihm und Janzakowna[5]) gefundene Reaktion. Sie haben nämlich durch Einwirkung der Natriumverbindung auf Diäthylester Triäthylester herstellen können. Auch wurde diese Verbindung aus der Natriumverbindung und Essigsäure erhalten. Diese Arbeit werden wir weiter unten näher erörtern.

Ferner sei hier noch eine Arbeit von Rosenheim und Ita-

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**, 161, 293, 687 (1906).

[2]) Atti. Accad. Lincei. Rend. [5] XIII 1, 432 (1908).

[3]) Milobendski und Mitarbeiter, Chemik Polski **15**, 89 ff (1917).

[4]) Vgl. Ber. **45**, 298 (1912). Seine Auffassung über die Konstitution der Silberverbindung scheint Milobendski nicht mehr aufrecht zu halten. Vgl. Chemik Polski **15**, 89.

[5]) Roemiki Chemje **4**, 180 bis 182 (1924).

liener[1]) genannt, da diese Arbeit sich mit der Molekulargrösse der phosphorigen Säure beschäftigt. Durch die Ähnlichkeit von einigen komplexen Molybdän- und Chromphosphiten mit den entsprechenden Pyrophosphiten kamen Rosenheim und Italiener zu der Auffassung, dass die phosphorige Säure eine der pyrophosphorigen Säure analoge Struktur hat. Danach soll in wässriger Lösung die phosphorige Säure aus doppelten Molekülen bestehen und folgende Konstitution haben:

$$H_4[O_3PH \dots HPO_3].$$

Frl. Italiener hat einige physikalisch-chemische Untersuchungen von Wasserlösungen der phosphorigen Säure gemacht, und diese Messungen benutzen nun die Verfasser, um ihre Annahme zu beweisen. Dass aber diese Messungen gerade das Entgegengesetzte beweisen, werde ich hier zeigen.

Wenn eine m-basische Säure H_mX in H, $H_{m-1}X$, $H_{m-2}X$ usw. dissoziiert gilt, wie leicht einzusehen ist, dass die totale Anzahl undissoziierter Moleküle und Ionen durch folgende Gleichung bestimmt ist:

$$n = C + [H], \tag{1}$$

wo n die Anzahl, C die Totalkonzentration der Säure (in Molen ausgedrückt) und $[H]$ die Wasserstoffionenkonzentration bedeutet. Für eine Lösung, die pro Liter a g phosphorige Säure enthält, bekommen wir mit den Molekulargewichten M bzw. $2M$ folgendes:

$$n_1 = \frac{a}{M} + [H] \tag{2}$$

$$n_2 = \frac{a}{2M} + [H]. \tag{3}$$

Aus Gefrierpunktsbestimmungen erhalten wir

$$n = k \cdot \Delta, \tag{4}$$

wo Δ der gemessenen Erniedrigung entspricht. Nun hat aber Italiener teils die Wasserstoffionenkonzentrationen, teils die Gefrierpunkts- bzw. Siedepunktsveränderungen gemessen, und wir können die Resultate miteinander vergleichen, und zwar am besten graphisch. In Fig. 1 sind die den obenstehenden Formeln entsprechenden Kurven eingezeichnet. Durch eine Vergleichung der verschiedenen Kurven zeigt es sich sofort, dass die aus den Formeln (2) und (4) berechneten Zahlen am besten miteinander übereinstimmen, was also zeigt, dass wenigstens innerhalb des gemessenen Konzentrationsgebietes die Säure nicht aus

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **129**, 196 (1923). Italiener, Dissert. Berlin 1917.

Doppelmolekülen besteht. Die benutzten Zahlen sind in Tabelle 1 bis 3 zusammengestellt. Scheinbar zeigt es sich aber, als ob die aus den Siedepunktsmessungen berechneten Zahlen, die aber keine gute Übereinstimmung untereinander zeigen, für die Annahme von Doppelmolekülen sprechen. Dies wird dadurch erklärt, dass, wie die Messungen von Thomsen über die Neutralisationswärme der phosphorigen Säure zeigen, die Dissoziationskonstante dieser Säure mit steigender Temperatur kleiner wird. Der Grössenordnung nach scheint es auch, als ob diese Verminderung mit dem was man aus Italieners Messungen erwarten könnte, übereinstimme. Es wäre natürlich auch a priori

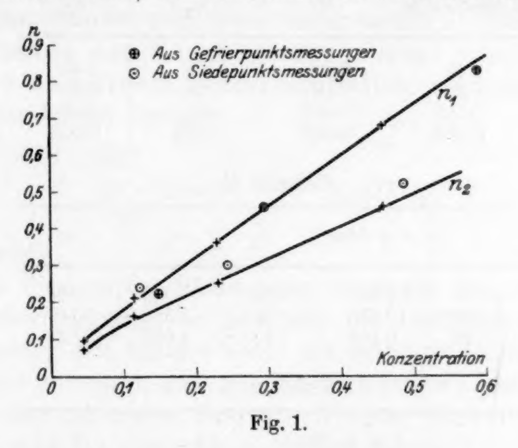


Fig. 1.

sehr unwahrscheinlich, dass wir bei höherer Temperatur assoziierte Moleküle haben sollten, aber nicht bei niedriger. Die von Rosenheim und Italiener gezogene Schlussfolgerung hat also in ihren eigenen Messungen keine Stütze.

Bemerkungen zu den Tabellen 1 bis 3.

In Tabelle 1 sind die Wasserstoffionenkonzentrationen in einigen wässrigen Lösungen von phosphoriger Säure nach den Messungen von A. Italiener zusammengestellt. Aus ihrer Abhandlung geht hervor, dass die mit n bezeichnete Lösung 37·84 g phosphorige Säure pro Liter enthält. Ich habe die Konzentration auf Molarität umgerechnet (die Säure als zweibasisch angenommen). Die unter n_1 und n_2 angegebenen Zahlen sind nach Formel (2) bzw. (3) berechnet.

Die Tabelle 2 enthält Italieners Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen, c bedeutet die Konzentration in Molen H_3PO_3 pro Liter, Δ die gemessenen Erniedrigungen, i die von Rosenheim und Ita-

liener angegebenen Werte von van't Hoffs Konstante, i_s die nach Neuberechnungen vom Verfasser erhaltenen Zahlen und schliesslich n die nach Formel (4) berechneten Zahlen. Den Unterschied zwischen i und i_s kann ich nicht erklären.

In der Tabelle 3 sind die entsprechenden Siedepunktsmessungen angegeben. Hier zeigen die angegebenen i-Werte Übereinstimmung mit denjenigen, die der Verfasser aus den angegebenen Messungen berechnet hat.

Tabelle 1.

Konzentration	$[H]$	n_1	n_2
0·46	0·23	0·69	0·46
0·23	0·13	0·36	0·25
0·115	0·097	0·21	0·16
0·046	0·042	0·088	0·065

Tabelle 2.

c	Δ in Grad	i	i_s	n
0·593	1·538	1·143	1·395	0·83
0·296	0·835	1·515	1·552	0·46
0·148	0·455	1·650	1·653	0·22

Tabelle 3.

c	Δ in Grad	i	n
0·488	0·28	1·063	0·52
0·244	0·16	1·215	0·30
0·122	0·13	1·972	0·24

Aus der mitgeteilten Übersicht geht hervor, dass es manche Fragen betreffs der Konstitution der phosphorigen Säure, deren Ester und Metallverbindungen gibt, die noch nicht als erklärt anzusehen sind. In dem folgenden wird über einige röntgenspektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungen berichtet, die gemacht sind, um die Struktur der Verbindungen bestimmen zu können.

2. Ergebnisse der röntgenspektroskopischen Untersuchungen.

Die benutzte Methode ist die in früheren Mitteilungen beschriebene Absorptionsmethode. Es handelt sich also darum, das K-Röntgenabsorptionsspektrum des Phosphors in der betreffenden Verbindung zu bestimmen und daraus Schlüsse über die Konstitution zu ziehen.

In meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die phosphorige Säure und einige Phosphite für die Absorptionskante den konstanten Wert $a = 1{\cdot}91$[1]) oder $\lambda = 5754{\cdot}1$[1]) geben. Dass die Triäthylester und die Triphenylester der phosphorigen Säure die Kante $a = 1{\cdot}55$ $\lambda = 5759{\cdot}9$ haben, ist in der zweiten Mitteilung gezeigt. Aus meinen anderen Messungen kann man schliessen, dass, da diese Verbindungen nicht dieselbe Kante geben, sie auch nicht dieselbe Konstitution haben. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Triester der phosphorigen Säure mit dreiwertigem Phosphor konstituiert sind. Wir können also als bewiesen ansehen, dass in der phosphorigen Säure und den untersuchten Phosphiten im festen Zustande das Phosphoratom direkt von drei Sauerstoffatomen und einem Wasserstoffatom umgeben ist, was durch eine der beiden Formeln

$$\begin{matrix} HO \diagdown \\ HO - P = O \\ H \diagup \end{matrix} \qquad H_2[HPO_3]$$

dargestellt wird.

Von den Diestern der Säure habe ich wegen der grossen experimentellen Schwierigkeiten bis jetzt nur die Diäthylester untersucht. Diese Verbindung gibt dieselbe Kante wie die Säure selbst. Da es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass alle Diester dieselbe Konstitution haben, können wir also behaupten, dass die Diester dieselbe Konstitution haben wie die freie phosphorige Säure.

Von Boyd und Chignell[2]) ist eine Verbindung hergestellt, die sie als einen Monoester der phosphorigen Säure bezeichnen, aber folgende Konstitution zuschreiben

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_3CO \diagdown \\ HO - P. \\ HO \diagup \end{matrix}$$

Da es für unsere ganze Auffassung von der Stabilität der dreiwertigen Phosphorverbindungen sehr wichtig wäre, wenn diese Konstitutionsformel sich als richtig erwiese, habe ich die Verbindung röntgenspektroskopisch untersucht. Diese Verbindung gibt aber dieselbe Absorptionskante wie die phosphorige Säure. Die Konstitution ist also die folgende:

---

[1]) a = Abstand Kante — $PK\beta_1$ in mm auf der Platte. λ = die Wellenlänge der Kante in XE. Abstand Drehungsachse—Platte 125·23 mm.

[2]) Journ. Chem. Soc. **123**, 813 (1923).

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_3CO \\ HO \\ H \end{matrix}\!\!>\!P=O.$$

Von den oben genannten Metallesterverbindungen habe ich nur Natriumdiäthylphosphit und Silberdiäthylphosphit nebst Ferrimonopropylphosphit untersucht. Gerade wie man erwarten könnte, zeigt die letztgenannte Verbindung dieselbe Konstitution wie die freie Säure. Die anderen dagegen geben Absorptionskanten, die teils von derjenigen der freien Säure verschieden sind und teils auch untereinander nicht zusammenfallen. Beide geben langwelligere Kanten als die Säure. Für die Natrium- bzw. Silberverbindung erhalten wir $a = 1{\cdot}76$ bzw. $1{\cdot}54$. Die Silberverbindung gibt also eine Kante, die mit derjenigen der Triester identisch ist. Von Milobenski wurde, wie oben gesagt wurde, beiden Verbindungen die Konstitution mit dreiwertigem Phosphor zugeteilt. Dass diese Annahme nicht mit den röntgenspektroskopischen Ergebnissen übereinstimmt, ergibt sich sofort. In diesem Fall hätten wir nämlich erwarten müssen, dass die Verbindungen beide den Wert $a = 1{\cdot}55$ gegeben hätten. Der Wert $a = 1{\cdot}76$ für die Natriumverbindung muss so gedeutet werden, dass die Konstitution dieser Verbindung derjenigen der phosphorigen Säure analog ist, nur dass das direkt an das Phosphoratom gebundene Wasserstoffatom gegen Natrium ersetzt ist. Durch diesen Ersatz wird also die Kante des Phosphors weicher. Wir können also behaupten, dass im Natriumdiäthylphosphit im festen Zustand das Phosphoratom von drei Sauerstoffatomen und einem Natriumatom direkt umgeben ist, was sich durch die Formel

$$\begin{matrix} RO \\ RO \\ Na \end{matrix}\!\!>\!P=O$$

wiedergeben lässt.

Die Deutung der Ergebnisse bei der Silberverbindung lässt sich in folgender Weise durchführen: Die Übereinstimmung von den Kanten dieser Verbindung und derjenigen der Triester kann nicht unmittelbar so gedeutet werden, dass die beiden Verbindungen dieselbe Konstitution haben müssen, denn es gibt Verbindungen, die dieselben Kanten geben und doch ganz verschiedene Struktur haben. Es wäre möglich, dass die Silberverbindung dieselbe Struktur hätte wie die Natriumverbindung, dass aber die Substitution von Natrium gegen Silber eine Verschiebung in der Lage der Kante bewirkt. Durch die Messungen von Lindh wird nämlich gezeigt, dass verschiedene Metalle, die direkt

an zweiwertigen Schwefel gebunden sind, die Wellenlänge der Schwefelabsorptionskante beeinflussen. Doch zeigt es sich, dass Natrium und Silber denselben Einfluss haben. Da die Verhältnisse bei Schwefel und Phosphor im allgemeinen dieselben sind, ist auch zu erwarten, dass eine Substitution von Natrium gegen Silber keine nennenswerte Einwirkung auf die Lage der Kante des Phosphors haben wird. Der von mir gefundene Unterschied zwischen Natrium- und Silberverbindung ist aber bedeutend, ungefähr 4 X.E. Die röntgenspektroskopischen Messungen sprechen also dafür, dass die Konstitution von Silberdiäthylphosphit im festen Zustande durch die folgende Formel dargestellt werden kann, also analog derjenigen der Triester der phosphorigen Säure

$$\begin{matrix} RO \\ RO \\ AgO \end{matrix} \Big> P.$$

Inwieweit lassen sich diese Resultate mit den chemischen Eigenschaften der Verbindungen in Zusammenhang bringen? Die Natriumverbindung wird von Wasser sehr schnell zersetzt, während die Silberverbindung stabil ist. Dies Verhältnis lässt sich durch die verschiedenen Strukturformeln sehr gut verstehen. Die von mir für die Natriumverbindung angegebene Struktur ist dieselbe, die Michaelis angenommen hat. Zwar lässt sich sein Beweis nicht in aller Strenge aufrecht halten, da es Arbusov gelungen ist, aus Triäthylphosphit und Äthyljodid das entsprechende Phosphinsäurederivat herzustellen. Doch lässt sich wie früher behaupten, dass diese Additionsreaktionen erst bei erhöhter Temperatur, langsam und mit schlechter Ausbeute vor sich gehen. Die Reaktionen mit den Natriumverbindungen gehen aber sehr glatt. Mit den von Milobenski und Janzakowna gefundenen Reaktionen lässt sich unsere Annahme einfach dadurch in Einstimmigkeit bringen, dass wir annehmen, dass die Lösungen der Natriumverbindung ein tautomeres Gemisch von nach beiden Formeln gebauten Verbindungen enthalten.

Die freie Säure und auch deren Diester sollen nach Milobenski tautomere Formen enthalten. Dass dies für die Lösungen dieser Verbindungen gilt ist sehr wahrscheinlich und aus kinetischen Gründen auch von Orlow[1]) und Mitchell[2]) angenommen. Durch diese Annahmen wird auch die oben für die Silberverbindung angegebene

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 535 (1914).
[2]) Journ. Chem. Soc. **123**, 224, 1 (1923).

Struktur erklärt. Diese Verbindung entsteht nämlich aus wässrigen Lösungen von Diestern und Silbernitrat, jedoch sehr langsam. Die Ausscheidung dieser Verbindung wird aber sehr kräftig durch Alkali katalysiert, was sehr für die Annahme der Tautomerie spricht. Wie mir Prof. Milobenski neulich brieflich mitgeteilt hat, ist es seiner Mitarbeiterin M. Janazek gelungen, diese Silberverbindung aus der entsprechenden Natriumverbindung und Silbernitrat in absolut alkoholischer Lösung herzustellen. Dies wird ja ohne weiteres durch die oben gemachte Annahme der Tautomerie der Natriumverbindung erklärlich.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die durch röntgenspektroskopische Untersuchungen gefundenen Konstitutionsformeln sehr dafür sprechen, dass nicht nur die phosphorige Säure sondern auch deren Ester und Metallesterverbindungen in Lösungen tautomere Gemische sind. Was die Ursache dazu ist, dass die feste Natrium- bzw. Silberverbindung verschiedene Struktur haben, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Die Silberverbindungen sind ja im allgemeinen in mehrerer Hinsicht verschieden von den Alkaliverbindungen, was wohl durch die verschiedenartigen Besetzungsverhältnisse der äussersten Elektronenhüllen erklärt wird. Nach Milobenski lassen sich auch Cupro- und Magnesiumesterbindungen darstellen, und ich werde die Struktur dieser Verbindungen baldigst untersuchen.

Das Verhalten der Tautomerie in Lösungen lässt sich nicht einwandfrei mit der von mir benutzten röntgenspektroskopischen Methode untersuchen. Teils sind es grosse, rein experimentelle Schwierigkeiten, Lösungen zu untersuchen und teils erheben sich auch prinzipielle Einwände. Um eine Absorptionskante zu bekommen, muss nämlich eine gewisse Menge der absorbierenden Substanz vorhanden sein. Liegt das tautomere Gleichgewicht weit an der einen Seite verschoben, so können wir nicht mit Sicherheit erwarten, dass wir die beiden Kanten erhalten, die den beiden Formen entsprechen, so dass ein Fehlen der zweiten Kante nicht als ein Beweis gegen eine Annahme der Tautomerie dienen kann. Liegen aber die Verhältnisse günstig, so kann man erwarten beide Kanten zu erhalten. Der Verfasser beabsichtigt, derartige Untersuchungen demnächst durchzuführen.

II. Über die Struktur der monoacetylphosphorigen Säure.

Vom chemischen Standpunkt aus sind die Acetylderivate der phosphorigen Säure sehr wenig studiert. Ausser einigen älteren Unter-

suchungen [von Mentschutkin[1]), Wedenskij[2]), Bayer und Hoffman[3])], die alle, mit Ausnahme derjenigen von Wedenskij, zur Herstellung komplizierter Verbindungen geführt haben, gibt es nur eine neuere Untersuchung von Brooks[4]), die diesen Verbindungen gewidmet ist. Er erhält, gerade wie früher Wedenskij, eine Verbindung, die nur eine Acetylgruppe enthält. Überhaupt ist es bis jetzt nicht gelungen, Verbindungen darzustellen, die mehr als eine Acetylgruppe auf jedes Phosphoratom enthalten. Wedenskij und auch Brooks schreiben dieser Verbindung folgende Konstitutionsformel zu:

$$\begin{matrix} HO \diagdown \\ HO - P. \\ CH_3CO.O \diagup \end{matrix}$$

Brooks sieht die Verbindung als ein gemischtes Säureanhydrid an. Mit dem, was wir von früher her über die Stabilität von dreiwertigen Phosphorverbindungen kennen, scheint diese Formel nicht in Übereinstimmung zu stehen. Die röntgenspektroskopische Untersuchung, die ich mit dieser Verbindung durchgeführt habe, zeigt auch, dass die angegebene Formel nicht die richtige ist. Die Absorptionskante des Phosphors in dieser Verbindung fällt nämlich vollkommen mit derjenigen zusammen, die ich früher für Verbindungen vom Typus $(RO)_2(RC)P:O$ gefunden habe. Wäre die angegebene Formel richtig, so müsste man erwarten, dass die Kante identisch mit derjenigen der Triester der phosphorigen Säure wäre. Die Acetylgruppe muss also direkt an das Phosphoratom gebunden sein und die Struktur durch folgende Formel dargestellt werden:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > P = O. \\ \quad | \\ CH_3C:O.$$

Durch diese Formel wird es auch erklärlich, warum es nur ein Acetylderivat mit einfacher Zusammensetzung gibt.

III. Experimenteller Teil[5]).

Die Ester der phosphorigen Säure.

Mit der Herstellung von diesen Verbindungen haben sich viele Forscher beschäftigt. Im allgemeinen werden sie aus Phosphortrichlorid

1) Ann. d. Chemie **133**, 317 (1865).
2) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **20**, 29 (1888).
3) Ber. **30**, 1974 (1897).
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 492 (1912).
5) Vg. II. Mitt., Experimenteller Teil.

und entweder absolutem Alkohol oder Natriumalkoholat dargestellt. Die Methode mit Alkoholat ist sehr umständlich[1]), diejenige mit absolutem Alkohol soll nach Nylén[2]) für Herstellung von Diestern geeignet sein. Für die Herstellung von Triestern ist diese Methode aber weniger geeignet. Ich habe nach einer von Milobenski[3]) angegebenen Methode die benutzten Verbindungen dargestellt. Nach dieser setzt man dem Reaktionsgemisch eine abgewogene Menge Pyridin zu, wodurch der entstehende Chlorwasserstoff gebunden wird. Die Reaktion zwischen Alkohol und Phosphortrichlorid muss man sich in folgender Weise denken:

$$3\,ROH + PCl_3 \rightarrow P(OR)_3 + 3\,HCl \rightarrow O = P\begin{matrix}\diagup (OR)_2 \\ \diagdown H\end{matrix} + RCl + 2\,HCl \text{ usw.}$$

Um also die Triester herzustellen, setzt man pro Mol Phosphortrichlorid drei Mole Pyridin zu, um die Diester zu bekommen nur zwei Mole. Ich habe einen dreifach tubulierten Kolben benutzt und das mit absolutem Äther verdünnte Phosphortrichlorid langsam unter kräftigem Turbinieren zufliessen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde in Eis gekühlt. In dieser Weise erhält man eine Ausbeute von 90 bis 95%.

1. Diäthylphosphorige Säure.

Kp_9 69° (Milobenski: Kp_9 72° bis 73°; Nylén: Kp_{10} 71° bis 71·5°). Eine in reinem Zustand vollkommen geruchlose Flüssigkeit.

Analyse: 0·2859 g Substanz, 20·70 ccm 0·1000 norm. $NaOH$, $E = 138{\cdot}1$, ber. 138·1.

Röntgenuntersuchung: P 114 1·89 5754·4.

2. Triphenylmethylphosphorige Säure[4]).

Aus Triphenylcarbinol und Phosphortrichlorid und nachheriger Spaltung mit alkoholischem Kali dargestellt zeigt die Verbindung Schmelzpunkt 232° (232°).

Röntgenuntersuchung:	P 158	1·89	1·91	5754·1.
	P 171	1·93		

3. Natriumdiäthylphosphit[5]).

Wurde aus reinem Ester und in absolutem Äther suspendiertem Natrium erhalten.

---

1) Arbusov, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**, 161, 293, 687 (1906).
2) Ber. **57**, 1023 (1924).
3) Chemik Polski **15**, 89 ff. (1917).
4) Boyd und Chignell, Journ. Chem. Soc. **123**, 813 (1923).
5) Milobenski und Mitarbeiter, Chemik Polski **15**, 89 ff. (1917).

Röntgenuntersuchung:				
	P 75	1·78	1·76	5756·5.
	P 116	1·74		

4. Silberdiäthylphosphit[1].

Wenn eine wässrige Lösung des Esters mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt und dann etwas Ammoniak zugegeben wird, fällt die Verbindung aus.

Röntgenuntersuchung:				
	P 36	1·53		
	P 97	1·56	1·54	5760·1.
	P 197	1·53		

5. Ferrimonopropylphosphit[1].

Wird langsam aus wässriger Lösung von Ester und Ferrichlorid als unlösliches Pulver erhalten. Der benutze Ester zeigte folgende Daten:

Kp_{10} 90° (Milobenski: Kp_{10} 91° bis 92°), 0·1620 g Substanz, 9·76 ccm 0·1000 norm. $NaOH$, $E = 166·0$, ber. 166·2.

Röntgenuntersuchung: P 124 1·93 5753·8.

6. Monoacetylphosphorige Säure[2].

Wurde aus phosphoriger Säure und Acetylchlorid in Essigsäureanhydridlösung hergestellt. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 110°. Wird in Wasserlösung nur langsam verseift.

Analyse: 0·2245 g Substanz, 33·10 ccm 0·1000 norm. $Ba(OH)_2$, $E = 63·9$, ber. 62·0 (Indikator Phenolphtalein).

Röntgenuntersuchung:				
	P 73	1·86		
	P 119	1·87	1·86	5754·9.
	P 130	1·85		

Zusammenfassung.

1. Nach einer kurzen Übersicht über die Entwicklung der Frage nach der Konstitution der phosphorigen Säure und deren Derivate ist gezeigt worden, dass die Annahme von Rosenheim und Italiener, dass die phosphorige Säure in wässriger Lösung aus Doppelmolekülen bestehe, nicht durch ihre eigenen Messungen gestützt wird.

2. Durch röntgegenspektroskopische Untersuchungen ist die Struktur von folgenden Verbindungen bestimmt: Phosphorige Säure, deren Salze und Diester, Triphenylmethylphosphorige Säure, Ferromonopropylphos-

---

[1] Milobenski und Mitarbeiter, Chemik Polski **15**, 89 ff. (1917).

[2] Brooks, loc. cit.

phit, alle nach Formel I, Natriumdiäthylphosphit nach Formel II und Silberdiäthylphosphit nach Formel III.

$$\begin{array}{ccc} \begin{matrix} RO \diagdown \\ RO - P = O \\ H \diagup \end{matrix} & \begin{matrix} RO \diagdown \\ RO - P = O \\ Na \diagup \end{matrix} & \begin{matrix} RO \diagdown \\ RO - P. \\ AgO \diagup \end{matrix} \\ \mathrm{I} & \mathrm{II} & \mathrm{III} \end{array}$$

3. Das Verhältnis von den angegebenen Strukturen zu den chemischen Eigenschaften der Verbindungen ist diskutiert, und es ist sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Diester und Metallesterverbindungen in Lösungen tautomere Gemische darstellen.

4. Die Konstitution der monoacetylphosphorigen Säure ist mit derselben Methode bestimmt. Es ergibt sich die Formel:

$$\begin{matrix} HO \diagdown \\ HO \diagup P = O \\ \quad | \\ CH_3 . C : O \end{matrix}$$

Die röntgenspektroskopischen Messungen sind im Phys. Institut der Universität ausgeführt.

Lund, Chemisches Institut der Universität.
Januar 1925.

Kritische Mischbarkeit und Siedepunktserhöhung.

Von

C. Drucker und H. Weissbach.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 25.)

Die Verschiebung der kritischen Mischungstemperatur zweier Stoffe durch kleine Zusätze anderer Substanzen erfolgt bekanntlich spezifisch, ist also nicht nur von dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten und der Konzentration des Zusatzes, sondern auch von dessen chemischer Natur abhängig, so sehr, dass sie sogar bei einem Zusatze positiv, beim anderen negativ sein kann[1]).

Eine bisher nicht beantwortete Frage ist nun die, inwieweit hierbei das Molargewicht des Zusatzes von Bedeutung sein kann, denn offenbar muss eine Dissoziation den Effekt vergrössern, eine Assoziation ihn vermindern. Sie lässt sich leicht ebullioskopisch beantworten. Eine hierauf gerichtete Untersuchung führte zu Ergebnissen, welche auf den ersten Blick etwas absonderlich aussehen, bei näherer Überlegung aber den Weg zu weisen scheinen, auf welchem man der Aufklärung des Problems der Mischbarkeitsbeeinflussung näher kommen kann.

1. Ebullioskopie des Gemisches Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff.

Alle in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche wurden an dem Gemische Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Dieses zeigt einen oberen kritischen Punkt, welcher nach Rothmund[2]) bei 40·5°, nach Wagner[3]) bei 40·6°, nach Büchner und Prins[4]) bei 37·40 liegt. Diese anscheinend erheblichen Unterschiede können wohl auf geringen Gehalt an Wasser oder Äthylalkohol bzw. Aceton zurückgeführt werden.

---

[1]) Vgl. besonders Timmermans, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 129 (1907) und die dort zitierten Arbeiten, hauptsächlich die von Schreinemakers, sowie Drucker und Wagner, Rec. Trav. Pays-Bas **42**, 552 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 433 (1898).

[3]) Loc. cit.

[4]) Akad. Amsterdam **25**, II, 1370 (1917).

Denn nach Wagners Ergebnissen erhöht bereits ein Gehalt von 0·02 Gewichtsprozent Wasser die kritische Mischungstemperatur um mehr als 1°, während Aceton und Äthylalkohol, die sehr schwer aus dem Methylalkohol zu entfernen sind, vermutlich eine Erniedrigung bewirken. Wir lassen es dahingestellt, welcher Wert der richtige ist, da der Unterschied für unsere Untersuchung nicht von Bedeutung ist.

Wir haben nach verschiedenen Versuchen, Handelsware zu reinigen, Methanol „Kahlbaum" verwendet, da in diesem weder Aceton oder Äthylalkohol, noch Ammoniak nachweisbar war, und das Präparat unter geschmolzenem Chlorcalcium als Feuchtigkeitsschutz aufbewahrt.

Der Schwefelkohlenstoff wurde unter Kühlen mit rauchender Salpetersäure behandelt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, destilliert und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Zur Messung der Siedepunktserhöhung diente der früher[1]) beschriebene Apparat, mittelst dessen beliebige Drucke eingestellt werden können. Das Siederohr war von einem ebenfalls elektrisch geheizten Dampfmantel umgeben, der Schliff für das Thermometer durch eine leicht lösbare Metallkittdichtung ersetzt, da die Schmiermittel durch den Dampf gelöst wurden.

Bei den Versuchen mit Überdruck wurde Druckluft aus einer Bombe verwendet und vor Eintritt in den Apparat getrocknet. Da der Regulator gegen die Atmosphäre offen war, so mussten während des Versuches die Schwankungen des Barometerstandes verfolgt werden; dies geschah mit Hilfe eines Huygensbarometers[2]). Der Regulator arbeitete auf ± 0·1 mm genau, die Temperaturbestimmung auf ± 0·005°. Bei den Gemischen mit hohem Alkoholgehalt ergaben sich grössere Schwankungen und langsamere Einstellungen, daher wurden hier mehr Beobachtungen angestellt.

Bei einigen der folgenden Bestimmungen waren die Gemische inhomogen. Dies trat bei den Stoffen ein, welche die kritische Mischungstemperatur stark erhöhen, so dass trotz Arbeitens bei wesentlich erhöhtem Druck Homogenie nicht zu erzielen war. Diese Gemische sind in der Kolumne für E' mit * bezeichnet.

Wir geben die Drucke in mm Hg an, E ist die berechnete molare Siedepunktserhöhung, wie sie sich nach der unten zu besprechenden Theorie von Nernst ergibt, E' die gefundene, d. h. der Quotient aus Temperaturerhöhung Δ und Konzentration m des Zusatzes (in Mol pro kg Lösungsmittel). Bei der Berechnung haben wir für reinen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 612 (1910).

[2]) Vgl. Ostwald-Luther, 4. Aufl., Leipzig 1925.

Schwefelkohlenstoff $E = 2{\cdot}37$ bei 46°, für Methylalkohol $E = 0{\cdot}84$ bei 66° angenommen und beide Werte auf die Versuchstemperatur umgerechnet.

In den folgenden Tabellen bedeutet P den Druck in mm Hg, t die Celsiustemperatur, Δ die gefundene Siedepunktserhöhung, μ den Molenbruch des Alkohols im flüssigen Gemisch, die anderen Grössen sind bereits definiert.

Tabelle 1. Natriumjodid. $M = 150$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·368	38·2	1·56	766	192	0·265	1·38 *
				284	0·455	1·60 *
			762	56	0·060	1·08 *
				132	0·156	1·18 *
				171	0·250	1·46 *
				241	0·390	1·62 *
0·620	38·2	1·17	764	32	— 0·045	— 1·41
				53	— 0·060	— 1·13 *
				78	— 0·040	— 0·51 *
				111	— 0·024	— 0·22 *
				175	— 0·014	0·06 *
				213	— 0·077	0·36 *
				294	— 0·120	0·41 *
0·795	39·0	0·95	746	27	— 0·105	— 3·90
				58	— 0·144	— 2·49
				89	— 0·207	— 2·32
				118	— 0·317	— 2·67
				152	— 0·378	— 2·49
				204	— 0·508	— 2·49

Tabelle 2. Harnstoff. $M = 60{\cdot}0$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·368	37·8	1·56	751	93	0·080	0·86 *
				255	0·197	0·77 *
				411	0·259	0·63 *
				515	0·303	0·59 *
	42·5	1·61	895	154	0·117	0·75 *
				300	0·180	0·60 *
				471	0·263	(0·56)*
	46·5	1·65	1036	80	0·075	0·94
				197	0·134	0·68 *
	47·9	1·65	1092	39	0·046	1·19
				75	0·083	1·11
				129	0·099	0·77 *
				258	0·213	(0·83)*

Tabelle 2 (Fortsetzung).

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·620	38·0	1·17	758	129	0·000	0·00
				236	0·009	0·04 *
				553	0·121	0·22 *
				742	0·200	0·27 *
	42·6	1·21	894	151	0·010	0·07
				311	0·031	0·10
				443	0·049	0·11 *
				586	0·111	0·19 *
				731	0·153	0·21 *
	46·8	1·24	1041	127	0·020	0·16
				298	0·030	0·10
				419	0·059	0·14
				531	0·042	0·08 *
				671	0·060	0·09 *
				106	0·019	0·18
				250	0·020	0·08
				395	0·031	0·08
				529		0·09 *
0·795	38·7	0·95	740	75	— 0·019	— 0·25
				152	— 0·027	— 0·18
				248	— 0·027	— 0·11
				411	— 0·127	— 0·31
				557	— 0·189	— 0·34
				721	— 0·251	— 0·35
				883	— 0·326	— 0·37
				1032	— 0·382	— 0·37
				1183	— 0·462	— 0·39 *
0·942	50·4	0·82	754	171	0·118	0·69
				320	0·108	0·34
				493	0·108	0·22
0·946	51·9	0·82	755	186	0·050	0·27
				482	0·156	0·32
				823	0·438	0·29
0·974	58·5	0·82	753	283	0·43	1·5
				548	0·99	1·8

Tabelle 3. Bernsteinsäure. $M = 118$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·368	44·7	1·63	968	26	0·025	0·94
				48	0·048	0·99
				63	0·068	1·06 *
	47·1	1·65	1057	21	0·000	0·00
				40	0·008	0·20
				67	0·028	0·42
				87	0·038	0·44 *

Tabelle 4. Wasser. $M = 18$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·368	44·9	1·63	974	169	0·004	0·024 *
				322	0·014	0·074 *
	47·0	1·65	1054	147	0·032	0·22 *
				513	0·077	0·15 *

Tabelle 5. Diphenylamin. $M = 169$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0	—	2·37	745	73	0·163	2·22
				105	0·223	2·13
				133	0·286	2·15
				159	0·356	2·23
0·368	37·5	1·56	745	35	0·055	1·55
				75	0·125	1·66
				134	0·220	1·64
				171	0·280	1·64
				215	0·345	1·60
0·620	37·6	1·17	745	46	0·105	2·29
				46	0·212	2·21
				130	0·282	2·18
				169	0·362	2·14
				203	0·435	2·14
0·795	39·2	0·95	751	55	0·205	3·75
				87	0·322	3·68
				137	0·487	3·55
				204	0·712	3·49

Tabelle 6. Naphthalin. $M = 128$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·210	37·8	1·83	751	52	0·110	2·09
				103	0·193	1·87
				159	0·298	1·87
0·368	38·0	1·56	758	47	0·087	1·84
				92	0·177	1·92
				136	0·258	1·89
				172	0·323	1·88
	44·5	1·63	964	37	0·067	1·80
				102	0·191	1·88
				148	0·283	1·92
0·620	38·1	1·17	759	41	0·115	2·64
				85	0·217	2·53
				119	0·302	2·54
				154	0·392	2·53

Tabelle 6 (Fortsetzung).

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
	44·8	1·23	971	52	0·145	2·76
				103	0·283	2·75
				150	0·410	2·73
0·795	39·4	0·95	759	59	0·233	3·95
				98	0·357	3·63
				151	0·557	3·67
				203	0·745	3·66
	45·9	0·98	960	69	0·258	3·72
				120	0·444	3·68
				164	0·641	3·92
0·918	45·9	0·83	748	59	0·220	3·7
				102	0·446	4·4
				155	0·660	4·3
				200	0·920	4·6
0·942	50·0	0·82	744	57	0·276	4·8
				115	0·556	4·8
				166	0·796	4·8
0·948	52·8	0·82	761	59	0·30	5·1
				121	0·58	4·8
				169	0·80	4·7
	52·4	0·82	750	67	0·29	4·3
				67	0·32	4·8
				138	0·56	4·1
				138	0·58	4·2
				192	0·88	4·6
0·974	58·1	0·82	754	69	0·23	3·3
				69	0·25	3·6
				129	0·49	3·8
				125	0·50	4·0
				194	0·68	3·5
				194	0·74	3·8

Tabelle 7. Azobenzol. $M = 182$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0		2·37	758	18	0·040	2·26
				42	0·105	2·46
				79	0·180	2·28
				101	0·250	2·47
0·368	37·9	1·56	757	32	0·055	1·72
				54	0·098	1·80
				85	0·153	1·79
				112	0·203	1·82

Tabelle 7 (Fortsetzung).

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·620	38·0	1·17	756	27	0·080	2·94
				59	0·163	2·75
				75	0·208	2·78
				106	0·300	2·83
0·795 [1]	39·3	0·95	755	39	0·198	5·07
				72	0·330	4·55
				102	0·479	4·68
				136	0·617	4·54
0·918 [1]	46·0	0·83	750	37	0·200	5·40
				98	0·533	5·74
				138	0·816	5·92
0·946 [1]	51·9	0·82	753	35	0·18	5·1
				35	0·17	4·8
				65	0·36	5·5
				65	0·38	5·8
				115	0·70	6·1
				115	0·69	6·0
1·00 [1]		0·84	760			0·86

Tabelle 8. Acetanilid. $M = 135$.

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0		2·37	754	100	0·042	(1·06) [2]
0.368	37·9	1·56	757	47	0·036	(0·76)
				115	0·140	1·21
				197	0·238	1·21
				256	0·301	1·18
				312	0·372	1·19
0·620	38·1	1·17	758	39	0·041	1·10
				75	0·072	0·97
				111	0·111	1·00
				167	0·183	1·10
0·795	39·5	0·95	760	34	0·077	2·33
				66	0·169	2·53
				104	0·154	2·44
				168	0·356	2·26

[1] Diese Lösungsmittel, besonders stark der reine Methylalkohol, neigten nach Zusatz des Azobenzols sehr zu Überhitzung. Gleichmässiges Sieden wurde durch stärkeres Heizen erreicht. Hierbei schäumten die Lösungen jedoch sehr stark.

[2] Die Messung ist nicht sicher, da der Stoff in reinem Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich ist. Auf 100 g CS_2 löste sich 0·5 g Acetanilid noch völlig, während 1 g nicht mehr vollkommen gelöst wurde.

Tabelle 8 (Fortsetzung).

μ	t	E	P	$m \cdot 10^3$	Δ	E'
0·918	45·9	0·83	751	58	0·178	3·1
				105	0·306	2·9
				152	0·470	3·1
0·946	51·7	0·82	751	60	0·24	4·0
				61	0·25	4·1
				117	0·40	3·4
				117	0·41	3·5
				185	0·65	3·5
0·974	58·0	0·82	753	85	0·23	2·7
				85	0·33	3·9
				84	0·38	4·5
				160	0·65	4·1
				161	0·64	4·0

Ergebnis der Siedeversuche.

An den im vorstehenden mitgeteilten Ergebnissen der ebullioskopischen Messungen ist folgendes bemerkenswert.

1. Kein Zusatzstoff realisiert den (siehe Fig. 1) geforderten linearen Verlauf der Kurve der E-Werte in ihrer Abhängigkeit von der Zu-

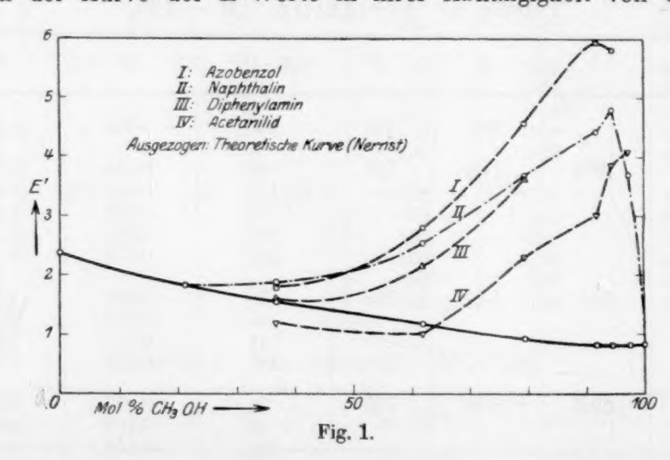


Fig. 1.

sammensetzung des flüssigen Gemisches innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebiets von der kritischen Zusammensetzung (36·8 Molprozent Methylalkohol) bis zum fast reinen Methylalkohol.

2. Die Abweichungen sind bei jedem Zusatzstoff im kritischen Gemisch am kleinsten und wachsen zunächst mit zunehmendem Gehalt des Lösungsmittels an Methylalkohol. Eine gewisse Ausnahme bildet

nur Acetanilid, dessen Molargewicht in Schwefelkohlenstoff jedoch wegen seiner zu geringen Löslichkeit nicht sicher ermittelt werden konnte, vielleicht aber das Doppelte des normalen beträgt.

3. Positive Abweichungen vom theoretischen E-Wert zeigen die Stoffe, welche in beiden reinen Komponenten gut löslich sind und normales Molargewicht aufweisen: Diphenylamin, Naphthalin und Azobenzol. Dissoziation in den Lösungsmittelgemischen, worauf die gefundenen zu grossen E'-Werte zurückgeführt werden könnten, ist bei diesen Substanzen ausgeschlossen. Es sind aber bei den oben erwähnten Kurven der E'-Werte dieser Stoffe kleinere gegenseitige Abweichungen zu konstatieren, die ausserhalb der Versuchsfehler liegen und wohl auf spezifische Eigenschaften dieser Stoffe zurückzuführen sind.

4. Die in CS_2 praktisch unlöslichen Stoffe, Natriumjodid, Harnstoff, Bernsteinsäure und Wasser, zeigen negative Abweichungen vom theoretischen E-Wert. Ausserdem verhalten sie sich insofern abnorm, als ihre molaren Siedepunktserhöhungen stark konzentrationsabhängig sind und von der Temperatur in anderer Weise beeinflusst werden, als nach der Theorie zu erwarten wäre. Doch lässt sich die schon unter 2. festgestellte allgemeine Tendenz auch bei diesen Stoffen erkennen, dass die Abweichungen der E'-Werte vom theoretischen Wert beim kritischen Gemisch klein sind und mit wachsendem Methylalkoholgehalt steigen. Wenigstens zeigen das die Beispiele des Natriumjodids und des Harnstoffs, die in verschiedenen Gemischen untersucht wurden. Bei gewissen Gemischen wurden durch diese Zusatzstoffe sogar Siedepunktserniedrigungen hervorgebracht. Auch hierbei sind wieder die Einflüsse spezifischer Eigenschaften zu erkennen: Natriumjodid erhöht einerseits die Siedetemperatur des kritischen Gemisches und erniedrigt andererseits die des 79·5 Molprozent Methylalkohol enthaltenden Gemisches in stärkerem Masse als entsprechender Harnstoffzusatz. In Gemischen mit noch grösserem Methylalkoholgehalt wurden dann bei Harnstoff wieder positive E-Werte gefunden, die schliesslich sogar den theoretischen Wert übertreffen.

5. Eine Mittelstellung nimmt Acetanilid ein. Die diesem Stoff entsprechende Kurve scheint in der Nähe der kritischen Zusammensetzung den Kurven der nur methylalkohollöslichen Stoffe zu folgen, biegt aber bei grösserem Gehalt der Gemische an Methylalkohol nach oben ab und verläuft dann weiterhin in ähnlicher Weise wie die Kurven des Diphenylamins, Naphthalins und Azobenzols. Hiermit scheint die oben vermutete Assoziation in CS_2 zusammenzuhängen.

Da E' bis über den fünffachen Wert von E ansteigt, so ist eine Zurückführung auf Anomalie des Molargewichts ausgeschlossen und es ergibt sich zwingend der Schluss, dass die von uns berechneten E-Werte fehlerhaft sein müssen, d. h. ihre Ermittlung nach der Mischungsregel auf Grund der Nernstschen Theorie[1]) unstatthaft ist. Wir betrachten zunächst diese Theorie.

2. Die Theorie der Ebullioskopie in Gemischen.

Ausser den Annahmen, welche für verdünnte Lösungen in einheitlichen Lösungsmitteln die Formel

$$\varDelta = mE = m\frac{RT^2}{w} \tag{1}$$

ergeben, macht Nernst in seiner Ableitung noch zwei andere. Eine von diesen begründet er ausdrücklich, die andere nicht. Die erste lautet dahin, dass die Verdampfungswärmen der Komponenten im Gemische mit denen im reinen Zustande identifiziert werden dürfen, oder mit anderen Worten, dass die bei der Mischung auftretende Wärmetönung klein gegen die Verdampfungswärme sei. Die zweite besagt, dass der Dampf über der Lösung die Komponenten im gleichen Partialdruckverhältnis enthält wie über dem reinen Lösungsmittel.

Gelten diese beiden Annahmen — ausser den anderen für einheitliche Lösungsmittel — so folgt, wie Nernst darlegt, für das Gemisch dieselbe Formel wie (1), nur ist w hier nach der linearen Mischungsformel (für Gewichtsmengen, da auch m so ausgedrückt ist) aus den Verdampfungswärmen der Komponenten zu berechnen. Dies kann man auch so schreiben:

$$\frac{m}{\varDelta} = \frac{1}{E} = \frac{q}{E_1} + \frac{1-q}{E_2}, \tag{2}$$

wo E_1 und E_2 die Konstanten der Komponenten, q den Gewichtsbruch der ersten bedeuten.

Hiernach ist oben unser Wert E berechnet.

Trifft nur die erste Annahme zu, nicht aber die zweite bezüglich der Partialdrucke, so gilt statt (2), gemäss der Ableitung von Nernst, folgendes:

$$\frac{m}{\varDelta} = \frac{1}{E} + \xi \cdot \frac{m}{\varDelta} = \frac{q}{E_1} + \frac{1-q}{E_2} + \xi\frac{m}{\varDelta}, \tag{3}$$

wo ξ in folgender Weise definiert ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 1 (1893). — Die von Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 766 (1906) dazu gemachten thermodynamischen Ausführungen werden bei anderer Gelegenheit besprochen werden.

Es sei der Molenbruch der Komponenten in dem als ideales Gas betrachteten Dampf durch die Partialdrucke p_1 und p_2 über dem reinen Lösungsmittel bzw. p'_1 und p'_2 über der Lösung ausgedrückt als:

$$\left.\begin{array}{ll} \nu = \dfrac{p_1}{p_1 + p_2} & 1 - \nu = \dfrac{p_2}{p_1 + p_2} \\ \nu' = \dfrac{p'_1}{p'_1 + p'_2} & 1 - \nu' = \dfrac{p'_2}{p'_1 + p'_2}\,. \end{array}\right\} \quad (4)$$

und es sei der Molenbruch der ersten Komponente im flüssigen Gemisch für das Lösungsmittel und — wegen der Kleinheit der Konzentration des Zusatzes — auch für die Lösung

$$\mu = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (5)$$

wenn n_1 und n_2 die Molzahlen pro kg Gemisch bedeuten. Dann ist nach Nernsts Entwicklung die Grösse ξ der Gleichung (3) durch (6) gegeben.

$$\xi = n_1 \ln \alpha_1 + n_2 \ln \alpha_2, \quad (6)$$

wo

$$\alpha_1 = \frac{\nu}{\nu_1} \qquad \alpha_2 = \frac{1 - \nu}{1 - \nu'}\,. \quad (7)$$

Nun ist ja E' nichts anderes als $\Delta : m$, mithin bekannt. Es ist also

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{E} + \frac{\xi}{E'}$$

oder

$$\xi = 1 - \frac{E'}{E}, \quad (8)$$

was mit der Nernstschen Annahme Null ergeben würde.

Es besteht weiterhin zwischen α_1 und α_2 eine einfache Beziehung. Denn der Siedevorgang erfolgt bei konstantem Totaldruck P, mithin ist

$$P = p_1 + p_2 = p'_1 + p'_2, \quad (9)$$

und es folgt nach (4) und (7)

$$\alpha_2 = \alpha_1 \frac{p_2}{\alpha_1 P - p_1}\,. \quad (10)$$

Führen wir nun (8) und (10) in (6) ein, reduzieren auf dekadische Logarithmen und berücksichtigen noch (5), so erhalten wir

$$\xi \cdot \frac{0{\cdot}434}{n_1 + n_2} = \xi' = \log \alpha_1 + (1 - \mu) \log \frac{p_2}{\alpha_1 P - p_1}\,. \quad (11)$$

Hierin ist alles ausser α_1 bekannt und wir können diese Grösse — wie auch α_2 mit Hilfe von (10) — durch Probieren auswerten.

Zur Klärung des Problems wurden nun die Mischungswärmen und und die Dampfdrucke bestimmt.

3. Mischungswärme und spezifische Wärme.

Die Messungen wurden wegen der niedrigen Siedetemperatur der Gemische bei Zimmertemperatur ausgeführt und nur einige weniger genaue Bestimmungen bei 36° vorgenommen. Die Umrechnung auf höhere Temperatur ist aber leicht auszuführen, da bei jedem Gemisch die spezifische Wärme mit bestimmt wurde.

Besteht das Gemisch aus q g der einen[1]) und $1-q$ g der anderen Komponente und bedeuten c_1 und c_2 deren spez. Wärmen, c die des Gemisches, w_0 die beim Mischen aufgenommene Wärme bei T^0, w die entsprechende Grösse bei $(T+t)^0$, so ist bekanntlich:

$$\frac{w-w_0}{t} = c - (qc_1 + (1-q)c_2). \tag{12}$$

Messungen bei 20°.

Als Kalorimeter wurde ein unversilbertes Weinholdgefäss von etwa 250 ccm Inhalt benutzt, dessen Öffnung durch einen Korkstopfen verschlossen wurde. Dieser hatte vier Durchbohrungen, durch welche die zur Messung erforderlichen Apparate hindurchgeführt waren. Als Heizkörper bewährte sich ein auf einem allseitig geschlossenen Glaszylinder aufgewickelter Platindraht von etwa 5·5 Ohm; durch das an den Glaszylinder angesetzte Rohr wurde ihm der Strom mittels 1·5 mm starker emaillierter Kupferdrähte zugeleitet. Der Rührer bestand aus einem Glasstab und hatte infolge seiner etwas exzentrischen Anordnung genügende Wirkung. Das Thermometer war ein geprüftes Beckmanninstrument mit Hundertstelgrad-Teilung. Schliesslich befand sich noch im Kalorimeter die zur Aufnahme der Zusätze bestimmte Hilfspipette[2]). Sie hatte ein dünnwandiges Ausflussrohr von etwa 2 mm Weite, welches zweimal derart umgebogen war, dass die obere Biegung etwas über den Flüssigkeitsspiegel hinausragte; hierdurch wurde vermieden, dass die Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb der Pipette sich von selbst mischten.

Die Mischungswärmen konnten nun in Serien auf folgende Weise bestimmt werden. Das Gefäss wurde mit etwa 100 ccm der einen reinen Flüssigkeit beschickt und in die Hilfspipette eine abgemessene Menge der andern Flüssigkeit gebracht. Im gewünschten Augenblick wurde dann durch geringen Überdruck der Inhalt der Hilfspipette in das Gefäss getrieben. Hierbei traten Verdampfungsverluste an Material und Wärme nicht in merklichem Betrag ein, wie durch blinde Versuche festgestellt wurde. Der Wärmeaustausch des Kalorimeters wurde

[1]) Als diese ist hier stets der Methylalkohol gewählt.

[2]) Vgl. v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 189 (1901).

in bekannter Weise beobachtet und in Rechnung gebracht. Nachdem so der Mischeffekt bestimmt worden war, wurde sogleich die Kapazität[1]) gemessen. Hierzu wurde der Strom von zwei oder drei Akkumulatoren nach der Stoppuhr zwei bis fünf volle Minuten durch den Heizkörper geschickt, so dass die Temperaturerhöhung ungefähr 1 Grad betrug. Mit Präzisionsinstrumenten wurde die Spannung auf Hundertstel-Volt, die Stromstärke auf Tausendstel-Ampère gemessen; aus den alle 30 Sekunden abgelesenen Werten, die während der Heizdauer nur um einen geringen Betrag absanken, wurde das Mittel genommen. Der Messfehler wird dabei kaum 1 % betragen haben. Für den Stromverbrauch des Voltmeters, das einen Widerstand von 1100 Ohm hatte, und der Zuleitungen wurde 0·5 % der berechneten Wattmenge in Abzug gebracht. Nach Beendigung der Kapazitätsbestimmung konnte sofort eine neue Portion Zusatzflüssigkeit in die Hilfspipette gefüllt und in der Messung der Mischungswärmen und Kapazitäten fortgefahren werden, solange das Flüssigkeitsvolum im Gefäss nicht zu gross wurde.

Da die grössten Abweichungen der Kapazitäten vom graphisch interpolierten Mittelwert $\pm 2{\cdot}5$ % betragen, kann die Genauigkeitsgrenze der Mischungswärmen zu ± 3 % angenommen werden. In einem Falle liegt die gemessene Kapazität 7 % über dem Mittelwert, offenbar infolge eines gröberen Messfehlers; die Mischungswärme wurde in diesem Fall aus dem Mittelwert berechnet.

Als Beispiel der Berechnung seien im folgenden die beim ersten Versuch erhaltenen Daten angeführt.

Tabelle 9. Mischungswärmen bei 20°. 1. Reihe.
Anfangsfüllung: 125·8 g CS_2.

1. Kapazitätsbestimmung.
Beobachtet: Heizdauer 4 Min., 2·36 Volt, 0·383 Amp., $\Delta T = 1{\cdot}149°$.
Berechnet: 217 Wattsek., korr. 215·9 Wattsek.
entspricht 51·5 cal.
Kapazität 44·9 cal./Grad.

2. Zusatz: 0·574 g CH_3OH. Mischeffekt: —1·246°.
Beobachtet: Heizdauer 2 Min., 3·72 Volt, 0·631 Amp., $\Delta T = 1{\cdot}431°$.
Berechnet: 282 Wattsek., korr. 280·6 Wattsek.
entspricht 67·1 cal.
Kapazität: 47·0 cal./Grad,
Mischungswärme: 58·4 cal.

[1]) Der Wasserwert der Apparatur für verschiedene Füllhöhen wurde besonders ermittelt.

Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Alle diese Messungen sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden; sie umfassen die beiden Gebiete vollkommener Mischbarkeit bei 20°, nämlich das mit 0 bis 3 und das von 100 bis 50 Gewichtsprozent Methylalkoholgehalt. Sämtliche Mischungswärmen sind positiv im Sinne der Wärmezufuhr, d. h. beim Mischen wird stets Wärme verbraucht.

Tabelle 10.
Mischungswärmen und spezifische Wärmen bei 20°.

Reihe	Anfangsfüllung	Zusatz	Mischwärme	Spez. Wärme
1.	125·8 g CS_2	—	—	0·242
		0·574 g CH_3OH	58·4	0·257
2.	125·8 g CS_2	1·00 g CH_3OH	71·7	0·260
		1·00 „ „	24·9	0·268
		1·00 „ „	17·8	0·269
		1·00 „ „	14·9	0·270
3.	79·1 g CH_3OH	—	—	0·586
		1·59 g CS_2	17·3	(0·638)
		2·49 „ „	26·8	0·586
		2·49 „ „	25·2	0·584
4.	79·1 g CH_3OH	—	—	0·586
		7·35 g CS_2	77·9	0·558
		7·35 „ „	65·9	0·544
		7·35 „ „	57·7	0·513
		7·35 „ „	50·7	0·495
		7·35 „ „	45·5	0·493
		7·35 „ „	42·3	0·479
5.	91·1 g des Endgemisches von Reihe 4	7·35 g CS_2	36·8	0·463
		7·35 „ „	32·7	0·453
		7·35 „ „	31·0	0·437

Aus diesen differentiellen Wärmeeffekten lassen sich in bekannter Weise die Gesamtmischungswärmen berechnen, die beim Zusammenbringen der reinen Komponenten aufgenommen werden.

Diese Gesamtmischungswärmen pro 100 g bzw. 1 Mol Gemisch samt den zugehörigen Werten der Zusammensetzung in Gewichts- und Molprozenten Methylalkohol sind in Tabelle 11 zusammengestellt, in der auch die spezifischen Wärmen der Gemische nochmals angegeben sind. Die Abhängigkeit der Gesamtmischungswärmen pro Mol von der molaren Zusammensetzung ist auf Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 11.
Gesamtmischungswärmen und spezifische Wärmen bei 20°[1]).

CH_3OH-Konzentration		Mischungswärme für		Spez. Wärme 1 g
Gewichtsprozent	Molprozent	100 g	1 Mol	
100	100	—	—	0·586[2])
98·0	99·16	21·5	6·94	(0·638)
95·1	97·87	52·6	17·4	0·586
92·6	96·72	80·9	27·1	0·584
91·5	96·3	89·9	30·3	0·558
84·5	92·9	153	53·7	0·544
78·3	89·7	200	73·1	0·513
73·0	86·5	232	87·9	0·495
68·4	83·6	257	100·3	0·493
64·3	81·1	275	110·8	0·479
59·3	77·6	293	122·5	0·463
55·4	74·6	303	131	0·453
51·7	71·6	311	138	0·437
0	0	—	—	0·242[3])
0·454	1·08	45·7	34·7	0·257
0·787	1·85	56·3	42·3	0·260
1·56	3·61	75·5	56·5	0·268
2·32	5·32	88·7	65·5	0·269
3·08	6·97	99·5	72·7	0·270

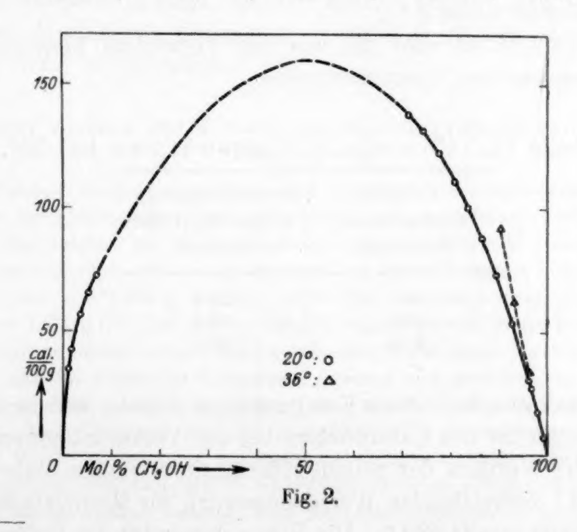


Fig. 2.

1) Die differentiellen Mischungswärmen sind hieraus leicht abzuleiten.

2) Roth-Scheel, Tabellen. Spez. Wärme von CH_3OH (Bose): 0 bis 5° 0·570. 21 bis 27° 0·607. 38 bis 42° 0·612.

3) Roth-Scheel, Tabellen. Spez. Wärme von CS_2: 0° 0·238 (Battelli), 0·2352 (Regnault). 30° 0·2388 (Hirn), 0·2401 (Regnault).

Messungen bei 36°.

Unter Benutzung der gleichen Apparatur wurden ferner einige Messungen bei 36° ausgeführt. Diese Temperatur liegt nur wenig unterhalb der Siedetemperatur der meisten untersuchten Gemische, so dass diese Bestimmungen infolge der erhöhten Verdampfung mit grösseren Fehlern behaftet sind.

Die Arbeitsweise war im allgemeinen die gleiche wie bei Zimmertemperatur. Um den hohen Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebungstemperatur teilweise auszugleichen, wurde bei einigen Messungen der Strom eines Bleiakkumulators dauernd durch den Heizkörper geschickt. Zur Kapazitätsbestimmung wurde dann unter Zusatz zweier weiterer Akkumulatoren geheizt und die zugeführte Wärme aus der Differenz beider Wattmengen pro Zeiteinheit berechnet.

Die Resultate sind nur als rohe Werte zu betrachten, weil bei der höheren Temperatur die Verdampfung zu Kapazitätsfehlern führen kann. Die spezifischen Wärmen weisen denn auch im Höchstfall Abweichungen von etwa 12 % vom Mittelwert auf, die kaum als reell gelten dürften. Dies würde für die entsprechenden Mischungswärmen einen Fehler von 8 % bedeuten. Im übrigen jedoch übersteigt der mittlere Fehler der Mischungswärmen nicht 3 %.

In der Tabelle 12 sind die aus den Versuchen berechneten Gesamtmischungswärmen zusammengestellt.

Tabelle 12. Gesamtmischungswärmen bei 36°.

CHOH-Konzentration Molprozent	Gesamtmischungswärme für 1 Mol Gemisch
96·3	33·8
93·1	62·3
90·4	92·1

Die Kapazitäten der reinen Komponenten dienten zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters bei der Versuchstemperatur 36°. Als spezifische Wärmen der reinen Flüssigkeiten wurden dabei die bei der Tabelle 11 verzeichneten Werte eingesetzt, für Methylalkohol 0·610, für Schwefelkohlenstoff 0·241 [1]). Die Wärmekapazität des Gefässes ergab sich daraus übereinstimmend zu 16·0 cal. für 100 ccm Füllung; für 1 ccm Volumänderung wurde rund 0·1 cal. Änderung dieser Kapazität

[1]) Vgl. Anm. S. 223.

in Rechnung gebracht. Auf diese Weise wurden die in der Tabelle angegebenen spezifischen Wärmen der Gemische berechnet.

Temperaturkoeffizient der Mischungswärmen.

Ein Vergleich der auf Kurvenblatt 2 dargestellten Gesamtmischungswärmen bei 20° mit denen bei 36° zeigt, dass die letzteren grösser als die entsprechenden bei 20° gefundenen sind. Es kann aus den Resultaten dieser nur wenig genauen Versuche nur der qualitative Schluss gezogen werden, dass die Mischungswärmen in dem untersuchten Temperaturintervall mit ansteigender Temperatur zunehmen.

Den gleichen Schluss legt die Betrachtung der spezifischen Wärmen nahe. Diese liegen nämlich mit wenigen Ausnahmen etwas oberhalb der nach der Mischungsregel berechneten, woraus nach dem eingangs gesagten ein positiver Temperaturkoeffizient zu folgern ist. Freilich genügt die Genauigkeit der Messungen nicht, um auch die absolute Grösse des Temperaturkoeffizienten einwandfrei bestimmen zu können. Nach den bei 20° erhaltenen Resultaten lässt sich wohl sagen, dass er bei dieser Temperatur über das ganze Mischungsgebiet nahezu konstant ist und etwa 0·017 beträgt. Bei 36° scheint er, von den beiden schon erwähnten Ausnahmen abgesehen, wesentlich grösser zu sein, nämlich 0·030 bis 0·038 zu betragen.

Anderer Versuch zur Messung der Mischungswärme bei höherer Temperatur.

Ein Versuch, die Mischungswärme eines Gemisches auf andere Weise zu ermitteln, möge noch der andersartigen Versuchsanordnung wegen erwähnt werden, obwohl er nicht zum Ziele führte. Die Mischungswärme beim kritischen Punkt sollte auf gleichem Wege bestimmt werden, wie er zur Messung von Schmelzwärmen eingeschlagen wird. In ein Glasrohr von 7·405 g Gewicht wurde das bei Zimmertemperatur inhomogene Gemisch von 7·735 g CS_2 und 1·879 g CH_3OH eingeschmolzen, dessen Zusammensetzung und Mischungstemperatur in der Nähe der kritischen Werte liegen. Das Glasrohr wurde im Wasserbad auf eine bestimmte Temperatur gebracht und, nachdem der Inhalt so weit als möglich gemischt worden war, schnell in das mit Wasser beschickte Kalorimeter übergeführt. Das Verfahren war also dasselbe wie bei Kapazitätsmessungen mit der Kalorifere. Durch Variieren der Anfangs- und Endtemperaturen unter- und oberhalb der Mischungstemperatur hätte sich so die kritische Mischungswärme finden lassen müssen. Dies wurde jedoch dadurch vereitelt, dass die Entmischung bei der kritischen Temperatur zwar eine sehr weitgehende, aber keine vollständige ist, so dass bei dieser Anordnung nur kleine Wärmeeffekte in Erscheinung treten. Ausserdem ergab sich, dass die Messfehler die Unterschiede der Kapazitäten übertrafen, wahrscheinlich zum grossen Teil wegen des Umstands, dass die Kapazität des Glasrohrs gegenüber der des Inhalts ziemlich gross war. In der folgenden Tabelle seien die in zwei Messreihen erhaltenen Werte der Kapazität des Rohrs mit seinem Inhalt für 1° Temperaturänderung mitgeteilt.

Tabelle 13.

Anfangs-temperatur	Endtemperatur	Wärmeabgabe	Anfangstemperatur — Endtemperatur	Kapazität [1])
29·2	18·5	55·1	10·7	5·15
36·9	19·0	95·3	17·9	5·32
39·5	19·8	103	19·7	5·23
48·1	20·0	144	28·1	5·13
53·8	19·4	176	34·4	5·12
29·8	19·7	53·3	10·1	5·28
36·7	19·0	88·9	17·7	5·03
37·4	19·9	95·1	17·5	5·43
39·4	19·6	103·9	19·8	5·25
40·1	19·2	111·5	20·9	5·33
48·4	19·4	148·5	29·0	5·13
59·3	19·6	205	39·7	5·17

Die Unterschiede in der letzten Kolumne sind zu klein und unsicher, als dass man die Entmischungswärme berechnen könnte.

Mathematische Darstellung der Gesamtmischungswärmen bei 20° und Berechnung der differentiellen Mischungswärmen.

Die in Tabelle 11 verzeichneten Gesamtmischungswärmen für 100 g Gemisch lassen sich durch folgende, empirische Formel wiedergeben, in der q den Gewichtsbruch Methylalkohol bedeutet:

$$w = 319 - 980 \cdot (q - 0{\cdot}430)^2.$$

Die Formel stimmt gut auf der Methylalkoholseite, auf der die Messungen von $q = 1$ bis etwa $q = 0{\cdot}5$ reichen. Auf der Seite des Schwefelkohlenstoffs ist die Messreihe zu kurz für die Berechnung.

4. Druckmessungen.

Die Dampfspannungen des Systems Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff in dem in Frage kommenden Temperaturintervall finden sich für das Konzentrationsgebiet von 5 bis 90 Molprozent Methylalkohol in der schon zitierten Arbeit von E. H. Büchner und A. Prins[2]). Da die Totaldrucke als Grundlage für die nachfolgende Ermittlung der Partialdrucke dienen sollten, wurden auch in den beiden Randgebieten der Konzentration, für die noch keine Messungen vorlagen, Totaldruckmessungen an vier Gemischen vorgenommen.

Nachdem so der Verlauf der Totaldruckkurve festgelegt war, genügte zur Bestimmung der zugehörigen Partialdruckkurven die Ermitt-

[1]) Einschliesslich Glasrohr.

[2]) Akad. Amsterdam **25**, II, 1370 (1917).

lung der Dampfzusammensetzung einiger Gemische verschiedener Konzentration. Als Versuchstemperatur für diese Messungen wurden 38·9° gewählt, eine Temperatur, bei der alle Gemische homogen sind und die in der Nähe der Siedetemperaturen der meisten untersuchten Gemische liegt.

Totaldrucke.

Zur Messung der Totaldrucke diente die in Fig. 3 skizzierte Anordnung. In einem mit Heizkörper, Rührer und Thermometer versehenen durchsichtigen Thermostaten befand sich das Gefäss und mit ihm verbunden das Differentialmanometer (Fig. 3). Dieses stand andererseits mit einem ausserhalb des Thermostaten befindlichen Manometer von Barometerlänge in Verbindung.

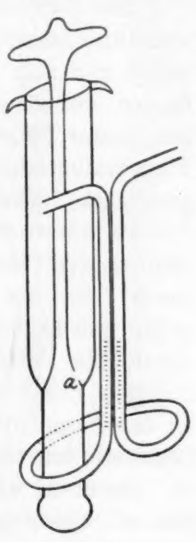


Fig. 3.

Das Gefäss, welches etwa 10 ccm fasste, wurde, nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung, durch einen Füllansatz mit dem betreffenden Gemisch gefüllt. Der Füllansatz wurde sofort zugeschmolzen. Durch einen zweiten Ansatz stand das Gefäss mit einer Quecksilbertropfpumpe in Verbindung. Unter Kühlung mit flüssiger Luft wurde es auf einen Druck von weniger als 0·01 mm *Hg* ausgepumpt. Dann wurde durch Schliessen eines Hahnes die Verbindung zwischen Pumpe und Gefäss unterbrochen und von letzterem die flüssige Luft entfernt. Das bei der Temperatur der flüssigen Luft gefrorene Gemisch verflüssigte sich wieder, wobei eine erhebliche Menge gelöster Luft entwich. Nachdem alles verflüssigt war und die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde wieder mit flüssiger Luft gekühlt und nochmals auf 0·01 mm *Hg* ausgepumpt. Das Gefrierenlassen und Verflüssigen der Gemische musste mit Vorsicht ausgeführt werden, da es mit grosser Kontraktion bzw. Dilatation verbunden war, wodurch dünnwandige Gefässe zersprengt wurden. Nach dem zweimaligen Auspumpen wurde der Pumpenansatz des Gefässes abgezogen und die flüssige Luft entfernt. Jetzt konnte bei der Wiederverflüssigung des Gemischs keine Luftentbindung mehr wahrgenommen werden.

Der Druck wurde nun auf folgende Weise gemessen. Während der versenkte Hahn des Zwischenmanometers geschlossen war, wurde der Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht. Mittels einer in das Verbindungsrohr der beiden Manometer mündenden Druckleitung

wurde am äusseren Manometer der zu erwartende Über- oder Unterdruck roh eingestellt. Nachdem man sich durch kurzes Öffnen des versenkten Hahns am Zwischenmanometer überzeugt hatte, dass der eingestellte Druck auf einige Millimeter stimmte, wurde die Druckleitung abgesperrt, das Zwischenmanometer voll geöffnet und seine Quecksilberkuppen durch Heben oder Senken der am äusseren Manometer angebrachten Nivellierbirne auf gleiches Niveau gebracht. Nun war die Summe aus dem vom äusseren Manometer angezeigten Druck und dem herrschenden Atmosphärendruck gleich dem Dampfdruck des im Gefäss befindlichen Gemisches.

Das Zwischenmanometer ermöglichte also die Verwendung eines verhältnismässig kleinen Thermostaten; während sich das flüssige Gemisch und sein Dampf im Thermostaten bei gleicher Temperatur befanden, konnte das registrierende Manometer ausserhalb bei Zimmertemperatur aufgestellt werden[1]. Die Messreihen wurden bei niedriger Temperatur begonnen und dann die Temperatur jedesmal um etwa 5° gesteigert. Jede Messung wurde wenigstens einmal wiederholt; die Drucke waren auf etwa 1 mm oder weniger reproduzierbar. Die Einstellung des Flüssigkeit-Dampfgleichgewichts erfolgte offenbar ziemlich rasch. Da das Gefäss immer nur etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt wurde, bot diese der Verdampfung eine grosse Oberfläche. Die durch die Verdampfung bedingte Zusammensetzungsänderung der flüssigen Phase konnte nur einen verschwindenden Betrag erreichen, da das Dampfvolum nur klein war. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der vier Messreihen.

Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Temperaturen wurden mit einem geeichten Normalthermometer gemessen. Die am Gemisch 90·7 gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Büchner und Prins an fast dem gleichen Gemisch, 90·3 Molprozent, erhielten. Dagegen ist zu bemerken, dass bei dem Gemisch 93·1 in der zweiten Messreihe etwas höhere Druckwerte gefunden wurden als in der ersten; die beiden Messreihen sind bei diesem Gemisch in Tabelle 14 getrennt aufgeführt und durch einen Zeilenabstand geschieden. Wahrscheinlich sind die in der ersten Reihe erhaltenen Werte zu niedrig infolge einer gelösten Verunreinigung, die bei höherer Temperatur mit dem Quecksilber des Zwischenmanometers in Reaktion trat und hierdurch entfernt wurde; es wurde jedenfalls

[1] Nachträglich wurde bemerkt, dass eine ähnliche Einrichtung bereits von Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 111 (1917) und von Dolezalek und Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 395 (1921) benutzt worden ist.

Tabelle 14. Totaldrucke.
Zusammensetzung der Gemische in Molprozenten Methylalkohol.

2·47		90·7		93·1		95·7	
Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
0·0	156	14·0	234	16·5	220	14·3	168
9·6	240	20·0	300	20·8	264	14·5	171
15·9	317	21·3	317	25·1	316	19·9	216
16·0	319	25·3	373	30·0	385	19·9	216
20·1	377	26·0	383	35·0	469	24·7	263
20·1	379	30·2	452	40·0	569	24·8	265
25·1	461	30·4	455	44·9	684	24·9	266
25·1	461	35·2	547	50·1	821	25·0	268
30·0	553	35·6	553	55·6	994	29·8	327
30·1	557	39·9	651	—	—	29·9	327
34·8	659	39·9	648	21·4	275	30·1	331
35·0	664	44·3	763	29·8	388	34·6	397
39·6	782	45·6	799	30·0	393	34·9	401
40·0	794	49·9	929	35·1	480	35·0	401
40·0	794	58·1	1224	34·8	476	40·0	487
45·1	943			40·1	583	40·2	491
45·1	944			54·5	964	40·6	497
45·5	954					44·5	575
49·4	1081					44·7	582
49·9	1100					45·3	592
50·0	1100					49·8	701
						49·8	703
						50·1	712
						54·4	828
						54·7	836

beobachtet, dass sich die Quecksilberkuppe bei 55° mit einer schmutzigen Haut überzog. Wegen dieser Unsicherheit können die Messungen an diesem Gemisch nicht als ganz zuverlässig angesehen werden. Immerhin zeigt die weiter unten angegebene graphische Darstellung eine genügende Übereinstimmung der in der zweiten Messreihe erhaltenen Werte mit den Drucken der übrigen Gemische.

Zur Interpolation der Drucke innerhalb des untersuchten Temperaturgebiets zwischen 0° und 55°, erwies sich die Kirchhoffsche Dampfdruckformel als wenig geeignet[1]). Brauchbare Resultate liefert dagegen die nachstehende Interpolationsformel, welche die Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur vermeidet[2]):

$$\log P_t = \log P_{40} + a\,(t - 40) + b\,(t - 40)^2.$$

[1]) Vgl. hierzu: C. Drucker, E. Jiméno und W. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 541 (1915).

[2]) Die Formel darf natürlich nur im Gebiete der Homogenie angewendet werden. Innerhalb der Mischungslücke würde sie nicht realisierbare Werte liefern.

In Tabelle 15 sind für die reinen Komponenten und sämtliche Gemische, deren Dampfdrucke gemessen sind, die zugehörigen Werte der Dampfdrucke bei 40° und deren Logarithmen sowie die der logarithmischen Koeffizienten *a* und *b* zusammengestellt.

Eine graphische Darstellung der nach der Tabelle berechneten Totaldrucke bei 38·9° als Funktion der molaren Zusammensetzung des flüssigen Gemisches befindet sich auf Fig. 5 (S. 234).

Tabelle 15. Totaldrucke des Systems $CH_3OH—CS_2$.

CH_3OH-Konz. Molproz. CH_3OH	P_{40}	$\log P_{40}$	a	b
0	617·6	2·7907	0·01477	— 0·000053
2·47	794·3	2·9000	0·01489	— 0·0000739
4·66	820·4	2·9140	0·01576	— 0·0000692
11·72	825·2	2·9166	0·01603	— 0·000047
19·43	831·0	2·9196	0·0162	— 0·00004
26·4	833·7	2·9210	0·0163	— 0·000068
30·6	832·8	2·9205	0·0164	— 0·000067
52·9	831·8	2·9200	0·0165	— 0·000071
72·17	813·4	2·9103	0·01610	— 0·0000382
90·3	656·0	2·8169	0·01579	— 0·0000354
90·7	651·6	2·8140	0·01595	— 0·0000469
93·1	567·8	2·7542	0·01654	— 0·0000448
	580·5	2·7638	0·01623	— 0·0000657
95·7	486·8	2·6874	0·01671	— 0·0000468
100	259·4	2·4140	0·02055	— 0·0000743
	260·5	2·4158	0·02003	— 0·0000763

Partialdruckmessungen.

Zur Ermittelung der Dampfzusammensetzung diente folgende Anordnung. Der in Fig. 4 abgebildte Apparat bestand aus dem etwa 20 ccm fassenden Gefäss *A*, welches das flüssige Gemisch aufnahm, dem Quecksilberventil und dem Dampfrezipienten *B*, dessen Inhalt etwa 70 ccm betrug. Das Prinzip der Arbeitsweise bestand nun darin, bei der Versuchstemperatur von 38·9° den im Rezipienten *B* befindlichen Dampf, der mit dem flüssigen Gemisch *A* im Gleichgewicht stand, durch Schliessen des Ventils abzusperren und dann in einem der am Rezipienten angeschmolzenen Röhrchen (*D*) vollständig zu kondensieren. Die Zusammensetzung des Kondensats, die in noch zu beschreibender Weise ermittelt wurde, war dann gleich der Zusammensetzung des Dampfes, der bei 38·9° mit dem im Gefäss *A* verbliebenen Flüssigkeitsgemisch im Gleichgewicht stand.

Eine wichtige Voraussetzung für die Zuverlässigkeit dieser Methode ist also die, dass der Dampf im Rezipienten sich wirklich im Gleichgewicht mit dem flüssigen Gemisch befindet. Die Apparatur

wurde möglichst weitgehend evakuiert. Dies geschah in der bei den Totaldruckmessungen beschriebenen Weise durch zweimaliges Auspumpen mit der Quecksilbertropfpumpe. Bei den Partialdruckmessungen wurden die beiden Flüssigkeiten getrennt mittels geeichter Pipetten in das Gefäss *A* gebracht, da auch Gemische untersucht wurden, die bei Zimmertemperatur inhomogen sind. Vor dem Abkühlen mit flüssiger Luft wurde der Füllansatz zugeschmolzen. Während des darauffolgenden Auspumpens war der offene Schenkel des Quecksilberventils mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, mit der das Vorvakuum im Apparat hergestellt wurde. Nachdem dieses erreicht war, wurde der Hahn am oberen Ende des offenen Schenkels geschlossen. Hierdurch wurde verhindert, dass beim weiteren Auspumpen des Apparats auf Hochvakuum das Quecksilber des Ventils die Verbindung zwischen *A* und *B* sperrte. Sofort nach dem zweiten Auspumpen und Abziehen des am Gefäss *A* angebrachten Pumpenansatzes wurde das Ventil dadurch geschlossen, dass sein offener Schenkel durch Öffnen des Hahns mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt wurde. Auf diese Weise blieb der Dampfrezipient solange vom Gefäss *A* abgesperrt, bis die ganze Apparatur im Thermostaten die Temperatur 38·9° angenommen hatte und das Flüssigkeitsgemisch homogen geworden war. Dann erst wurde das Quecksilberventil wieder geöffnet und der Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssigkeit und Dampf einige Minuten Zeit gelassen, wobei zur Beschleunigung der Verdampfung der Apparat durch Erschüttern des Träger öfters geschüttelt wurde. Schliesslich wurde das Ventil durch genügenden Überdruck wieder vollständig geschlossen.

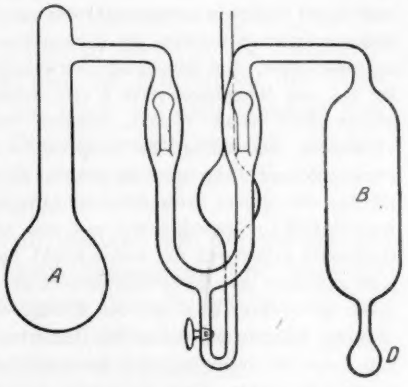


Fig. 4.

Die Ermittlung der Zusammensetzung des Röhrcheninhalts geschah anfangs durch Messung seiner Mischtemperatur, die ja sehr einfach zu bewerkstelligen ist.

Doch war dies nicht genau genug, deshalb haben wir den Röhrcheninhalt gewogen und den darin befindlichen Methylalkohol durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung in Wasser bestimmt.

Da es sich bei diesen kryoskopischen Messungen um die Bestimmung von nur etwa 0·001 Mol Methylalkohol handelte, wurden sie in einem besonders kleinen Gefrierpunktsapparat mit nur 5 ccm Wasser ausgeführt, so dass die Erniedrigungen 0·3 bis 0·4° betrugen. Das kleine, unverstellbare Thermometer[1]) war in Fünfzigstelgrade geteilt und gestattete, auf 0·003° genau abzulesen; der Ablesungsfehler überstieg also nicht 1%.

Der Einfluss des Schwefelkohlenstoffs auf die Messungen wurde durch Vorversuche festgestellt. Es ergab sich, dass die durch ihn verursachte Depression im Zustande der Sättigung 0·059° beträgt und somit unter Annahme normalen Molargewichts einer Löslichkeit von 2·4 g in 1000 g Wasser von 0° entspricht[2]). Der Sättigungszustand wurde dabei auffallenderweise jedoch erst erreicht, wenn ein grösserer Überschuss von Schwefelkohlenstoff, etwa 1 ccm, vorhanden war. Bei tropfenweisem Zusatz des Schwefelkohlenstoffs blieb seine Löslichkeit trotz kräftigen Rührens hinter der Sättigung weit zurück und nahm ungefähr proportional der zugesetzten Menge zu, obwohl schon ein Tropfen hätte ausreichen müssen, die 5 ccm Wasser zu sättigen. Diese Erscheinung war gut reproduzierbar. Um jedoch eine einwandfrei definierte Ausgangslösung zu haben, wurde ihr bei den Messungen stets 1 ccm Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Als Lösungsmittel wurde nicht reines Wasser, sondern eine etwa 0·6 prozentige Natriumchloridlösung verwendet, weil hierbei die Temperatureinstellung rascher und genauer erfolgt als bei reinem Wasser. Um nun zu prüfen, ob die im Verhältnis zum vorhandenen Methylalkohol sehr grosse Schwefelkohlenstoffmenge das Resultat etwa beeinträchtigen würde, wurden 0·074 g Methylalkohol in 5 ccm des reinen Lösungsmittels ohne Schwefelkohlenstoffzusatz gelöst und der Gefrierpunkt bestimmt. Dann wurde 1 ccm Schwefelkohlenstoff zugesetzt und die Gefriertemperatur dieser Lösung gemessen. Sie lag um 0.060° tiefer als vorher, also um den Betrag, der der Sättigung an Schwefelkohlenstoff entspricht. Andererseits wurde die Gefriertemperatur von 5 ccm Lösungsmittel mit Zusatz von 1 ccm Schwefelkohlenstoff bestimmt und dann erst 0·074 g Methylalkohol zugefügt. Dieser verursachte darin die gleiche Depression wie im reinen Lösungsmittel, die auch durch weiteren Schwefelkohlenstoffzusatz nicht geändert wurde. Durch den Überschuss an Schwefelkohlenstoff wird also die Genauigkeit der kryoskopischen Bestimmung des Methylalkohols nicht vermindert.

Der Inhalt des Röhrchens wurde in 5 ccm Lösungsmittel gebracht, seine Menge durch Wägen des gefüllten und des entleerten Röhrchens ermittelt und nun die Gefriertemperatur der Lösung bestimmt. Jede Messung wurde wiederholt ausgeführt; in allen Fällen wurden dabei genau die gleichen Resultate wie bei der Anfangsmessung erhalten. Die Korrekturen wegen der durch Unterkühlung bedingten Konzentrationsänderung wurden in üblicher Weise berechnet und sowohl bei der Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels als auch der der Lösung angebracht. Die Temperatur des Kältebads betrug etwa —2°.

[1]) Vgl. Burian und Drucker, Zentralbl. f. Physiol. **23**, 772 (1909).

[2]) Beilstein, Handb. d. anorg. Chem. (Chancel und Parmentier), Löslichkeit von CS_2 in 1 Liter Wasser: bei 3·4° 2 g, bei 15·8° 1·89 g.

Die Zusammensetzung des restlichen Flüssigkeitsgemisches berechnet sich aus den ursprünglich im Gefäss A enthaltenen Mengen Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff einfach dadurch, dass diese um die verdampften Mengen vermindert werden. Nun ist ja der im Rezipienten enthaltene Dampf nach Gewicht und Zusammensetzung bekannt; der übrige Dampfraum betrug schätzungsweise den zehnten Teil des Rezipienteninhalts. Also sind von den in das Gefäss A gebrachten Mengen der beiden Komponenten die im Röhrchen enthaltenen Mengen, um 10%, vermehrt, abzuziehen. Übrigens fällt diese Korrektur von 10% deshalb nicht sehr ins Gewicht, weil die Menge des Ausgangsgemisches immer so gross gewählt wurde, dass das Destillat im Rezipienten im Höchstfall 3% davon ausmachte.

Von den elf im ganzen ausgeführten Versuchen wurden nur die an den letzten drei erhaltenen Resultate der Berechnung der Partialdrucke zugrunde gelegt; nur bei diesen waren nämlich die oben dargelegten verbesserten Methoden sowohl bei der Einstellung des Flüssigkeitsgemisch-Dampf-Gleichgewichts als auch bei der Analyse des Dampfes in Anwendung gekommen. Die Ergebnisse, welche an den vorangehenden Versuchen nach weniger zuverlässigen Methoden gewonnen worden waren, wurden verworfen.

Die Tabelle 17 enthält diese Versuchsdaten und die daraus berechneten Zusammensetzung der Flüssigkeitsgemische und der mit ihnen bei 38·9° im Gleichgewicht stehenden Dämpfe der letzten drei Versuche, welche der Berechnung der Partialdrucke zugrunde gelegt wurden, ausgedrückt durch den Molenbruch des Alkohols.

Aus der Zusammensetzung des Dampfes und seinem Totaldruck lassen sich nun die Partialdrucke der beiden Komponenten berechnen, wenn deren Molargewichte im Dampfzustand bekannt sind. Normalerweise sollte das Molargewicht des Methylalkohols 32·0, das des Schwefelkohlenstoffs 76·1 betragen. Aus den in der Literatur[1]) enthaltenen Angaben die Dampfdichten d und aus den nach Tabelle 15 interpolierten Sättigungsdrucken p ergeben sich die Molargewichte der beiden Komponenten im gesättigten Dampf für einige Temperaturen wie folgt (Tabelle 16).

Hiernach scheinen bei der in Frage kommenden Temperatur von etwa 40° beide Stoffe etwas assoziiert zu sein. Möglicherweise sind aber die experimentell ermittelten Werte der Dampfdichten etwas zu hoch gefunden worden infolge Adsorption der Dämpfe an den Wänden,

[1]) Roth-Scheel, Tabellen. d_{CH_3OH} nach Young, d_{CS_2} nach Battelli.

Tabelle 16.

	Temperatur in Grad	d	p	M
CH_3OH	30	0·0002772	161·4	34·0
	40	0·0004394	260·5	34·5
	50	0·0006739	406·0	35·1
CS_2	16·37	0·0010964	258·6	79·8
	22.44	0·0013642	326·8	80·5
	57·08	0·0040642	1067	82·0

wie sie von C. Drucker und G. Ullmann[1]) besonders bei Essigsäuredampf nachgewiesen wurde, und die auftretenden Diskrepanzen wenigstens zum Teil hierauf zurückzuführen. Jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass tatsächlich Assoziation der Dämpfe vorliegt, weil es überhaupt keinen gesättigten Dampf von streng normalem Molargewicht zu geben scheint. Nach Tabelle 16 ist der Assoziationsgrad

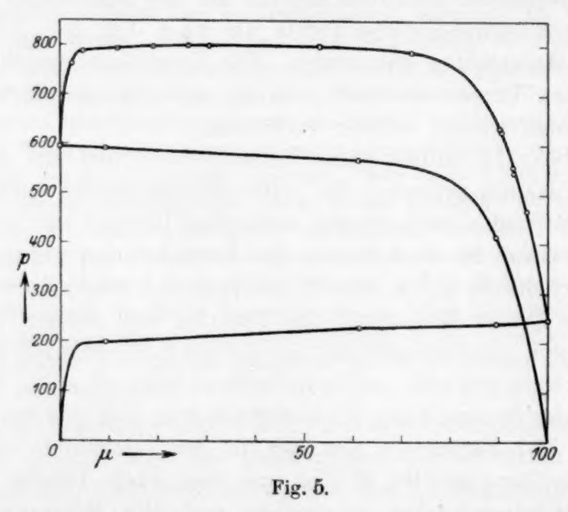


Fig. 5.

beider Komponenten fast der gleiche; bei 40° stehen die dort verzeichneten Molargewichte fast im gleichen Verhältnis zueinander wie die normalen. Die Anomalie ist jedenfalls klein und wird noch dadurch vermindert, dass die Dämpfe einander verdünnen.

Es wurden daher aus der Kurve der Totaldrucke bei 38·9° (Fig. 5) die Totaldrucke der drei untersuchten Gemische (Tabelle 17) graphisch ermittelt und die zugehörigen Partialdrucke der beiden Komponenten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 576 (1910).

durch Multiplikation des Molenbruchs der Dampfzusammensetzung mit dem Totaldruck berechnet. Die Resultate sind folgende:

Tabelle 17. Partialdrucke bei 38·9°.

Fl. Gemisch Molproz. CH_3OH	Dampf Molproz. CH_3OH	Totaldruck	Partialdruck	
			CH_3OH	CS_2
9·34	25·2	792	199·3	592·7
61·1	28·8	797	229	568
89·5	36·4	653	237·5	415·5

Der auf Fig. 5 gezeichnete Verlauf der Partialdruckkurven wurde mit Hilfe der Totaldruckkurve graphisch interpoliert. Wegen des sehr einfachen Verlaufs der Partialdrucke genügen unsere drei Punkte.

5. Anwendung der Messungsergebnisse.

Der Einfluss der Mischungswärme auf die Nernstsche ebullioskopische Formel (2) ist leicht zu berechnen.

Es sei bei der Temperatur T eine grosse Menge eines flüssigen Gemisches vom Molenbruche μ des Methylalkohols gegeben.

Die Partialdrucke der beiden Komponenten über dem Gemisch seien p_1 und p_2, ihre Sättigungsdrucke im reinen Zustand bei gleicher Temperatur P_1 und P_2, und es sei vorausgesetzt, dass die Dämpfe sich wie ideale Gase verhalten. Man führe nun die molare Verdampfungswärme w zu, so dass der Bruchteil μ eines Mols der ersten und $(1-\mu)$ der zweiten Komponente verdampft, und verfahre dabei mit Hilfe halbdurchlässiger Wände so, dass die Komponenten voneinander räumlich getrennt verdampfen. Das in den Dampfzustand übergehende Mol des Gemisches leistet hierbei die Arbeit RT.

Die getrennten Dämpfe, die unter ihren Partialdrucken p_1 bzw. p_2 stehen, werden nun auf die Sättigungsdrucke P_1 und P_2 der reinen Komponenten komprimiert, wozu insgesamt die Arbeit

$$-RT\left(\mu \ln \frac{P_1}{p_1} + (1-\mu) \ln \frac{P_2}{p_2}\right)$$

aufzuwenden ist. Nun kondensiere man die Dämpfe vollständig unter ihren Sättigungsdrucken; man hat dabei die Arbeit $-RT$ wieder aufzuwenden und gewinnt die Wärmemenge $\mu w_1 + (1-\mu) w_2$, worin w_1 und w_2 die molaren Verdampfungswärmen der beiden reinen Komponenten unter ihren Sättigungsdrucken bei T bedeuten. Endlich werden die Kondensate miteinander gemischt, wobei, von geringer Volumarbeit abgesehen, die Mischungswärme $-Q$ zugeführt werden

muss, und das Gemisch ohne Arbeitsleistung oder Wärmeeffekt der Hauptmenge wieder zugefügt. In dem damit geschlossenen Kreisprozess ist die Summe aller Energieänderungen Null, also

$$w = \mu w_1 + (1-\mu) w_2 - Q - RT\left(\mu \ln \frac{P_1}{p_1} + (1-\mu) \ln \frac{P_2}{p_2}\right).$$

Die für 1 g des Gemisches erforderliche Verdampfungswärme erhält man aus der molaren, indem man diese durch die Gewichtsmenge dividiert, die einem Mol des Gemisches entspricht, nämlich $\mu M_1 + (1-\mu) M_2$, wenn M_1 und M_2 die Molargewichte der Komponenten sind. Ist nun q der Gewichtsbruch der ersten Komponente, so wird

$$\frac{\mu}{\mu M_1 + (1-\mu) M_2} = \frac{q}{M_1} \quad \text{und} \quad \frac{(1-\mu)}{\mu M_1 + (1-\mu) M_2} = \frac{1-q}{M_2}.$$

Dann ist die Verdampfungswärme für 1 g des Gemisches

$$w = q w_2 + (1-q) w_2 - Q - RT\left(\frac{q}{M_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{1-q}{M_2} \ln \frac{P_2}{p_2}\right),$$

wobei jetzt w_1 und w_2 die Verdampfungswärmen der reinen Komponenten pro Gramm sind und Q die Wärmemenge bedeutet, die bei der Herstellung von 1 g flüssigen Gemisches gebunden wird.

Um den tatsächlich nur geringen Einfluss der Mischungswärmen auf die Grösse der theoretischen E-Werte darzutun, sind im folgenden für einige Gemische die nach der Nernstschen Formel berechneten ebullioskopischen Konstanten denen gegenübergestellt, die sich aus der eben abgeleiteten Verdampfungswärme w nach $E = \frac{RT^2}{w}$ berechnen. Die Temperaturen T wurden aus den gefundenen Siedetemperaturen der Gemische unter Atmosphärendruck graphisch interpoliert, die zugehörigen Drucke der reinen Komponenten nach der oben mitgeteilten Interpolationsformel berechnet. Das bei 38·9° gefundene Verhältnis der Partialdrucke wurde für alle Siedetemperaturen, die ja in der Nähe von 39° liegen, als gültig angenommen. Als Verdampfungswärmen pro Gramm der reinen Komponenten wurden für Methylalkohol der Wert 278 cal. für Schwefelkohlenstoff 85·5 cal. eingesetzt, Mittelwerte aus den in der Literatur[1]) angegebenen Zahlen. Die Mischungswärmen Q schliesslich ergaben sich durch Interpolation aus der Kurve der Gesamtmischungswärmen bei 20° (Fig. 2), unter Beachtung des mit $(T - 20)$ multiplizierten Temperaturkoeffizienten 0·03. Dieser Temperaturkoeffizient ist zwar nach den Ausführungen auf

[1]) Roth-Scheel, Tabellen.

S. 224 mit recht merklicher Unsicherheit behaftet, doch fällt diese in Anbetracht des geringen Einflusses der Mischungswärmen nur wenig ins Gewicht.

In Tabelle 18 bedeutet „E" die unter Berücksichtigung der Mischungswärme Q, „E_N" die nach der Nernstschen Beziehung, also unter Vernachlässigung der Mischungswärme, berechnete ebullioskopische Konstante.

Tabelle 18.

μ	q	T	Q	E	E_N
0·30	0·153	38·1	2·62	1·73	1·68
0·40	0·219	38·1	3·14	1·56	1·50
0·50	0·296	38·1	3·46	1·40	1·34
0·60	0·387	38·1	3·67	1·24	1·19
0·70	0·496	38·5	3·70	1·09	1·05
0·80	0·627	39·6	3·40	0·97	0·94
0·90	0·791	44·0	2·57	0·86	0·84

Die Berücksichtigung der Mischwärmen bewirkt eine durchschnittliche Erhöhung der E-Werte um nur etwa 3%. Die Form der in Fig. 2 dargestellten Kurve der theoretischen ebullioskopischen Konstanten wird hierdurch fast garnicht geändert, und auch die Verschiebung ihrer Lage nach oben ist nur ganz geringfügig.

Hieraus ergibt sich, dass die erste Nernstsche Annahme selbst in diesem Falle relativ grosser Mischungswärmen für praktische Zwecke völlig ausreichend gerechtfertigt ist. Es bleibt also nur die zweite Hypothese als Grund der beobachteten ebullioskopischen Anomalie der Gemische mit grossem Methylalkoholgehalte übrig.

Bevor wir hierauf näher eingehen, seien erst noch jene Gemische kurz betrachtet, welche nur geringe Abweichungen von Nernsts Theorie zeigen.

Die bei diesen beobachteten Abweichungen sind wohl im wesentlichen der Abweichung des Molargewichts vom normalen Wert zuzuschreiben, wenn auch die hier auftretende abnorme Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der E-Werte darauf hinweist, dass daneben noch ein anderer Effekt zur Geltung kommt. Sieht man von diesem ab und betrachtet nur Mittelwerte, so kann man aus der Grösse der ebullioskopischen Konstanten den wegen der angedeuteten Unsicherheit freilich nur qualitativen Schluss ziehen, dass sich diese Zusatzstoffe nach abnehmender Assoziation in folgende Reihe ordnen lassen: Wasser—Bernsteinsäure—Harnstoff—Natriumjodid. Vergleicht man diese Reihe mit den in der Einleitung angeführten Ergebnissen Wagners, so zeigt sich, dass sich die gleiche Reihenfolge ergibt, wenn man diese Stoffe nach zunehmender molarer Erhöhung der kritischen Temperatur anordnet. Diese würden sich also bei Berücksichtigung dieser Assoziationsverhältnisse einem konstanten Wert nähern. Hierdurch

würde Timmermans Vermutung[1]) einer kolligativen Beeinflussung der kritischen Mischungstemperatur eine Stütze gewinnen. Genau lässt sich dies jedoch an unseren Ergebnissen nicht prüfen.

Wir wollen nun mit Hilfe der Formel (11) berechnen, wie gross die Werte von α_1 und α_2 sein müssen, um die Anomalie zu beseitigen. Die Grösse ξ ermitteln wir aus unseren Siedepunktsbestimmungen der Tabellen 1—8, die Partialdrucke p_1 und p_2 unter der wohl erlaubten Annahme, dass ihr relativer Wert nicht merklich durch die Temperaturverschiedenheit von etwa einem Grade beeinflusst werde, aus dem Diagramm 5; n_1 und n_2 sind leicht aus den angegebenen Zusammensetzungen der Lösungsmittel zu berechnen.

Als Beispiel sei die Reihe von 79·5 Molprozent Alkohol mit Diphenylaminzusatz angeführt.

Tabelle 19. $E = 0{\cdot}95$.

m	E'	n_1	n_2	ξ	α_1	α_2	$\zeta_1 = \frac{1-\alpha_1}{m}$	$\zeta_2 = \frac{1-\alpha_2}{m}$
0·0546	3·75	354	91·7	— 2·95	0·991	1·004	+ 0·16	— 0·07
0·0874	3·68	221	57·3	— 2·87	0·985	1·006	+ 0·17	— 0·07
0·137	3·55	141	36·6	— 2·74	0·981	1·007	+ 0·14	— 0·05
0·204	3·49	94·8	24·6	— 2·68	0·968	1·014	+ 0·16	— 0·07
							+ 0·16	— 0·07

Die Effekte der anderen Messungen sind von ähnlicher Grösse; und man erkennt, dass zur Erklärung der starken Siedepunktsanomalien schon verhältnismässig geringe Partialdruckverschiebungen genügen. Um Platz zu sparen, führen wir im folgenden nur die Werte $\frac{1-\alpha_1}{m} = \zeta_1$ und $\frac{1-\alpha_2}{m} = \zeta_2$ an, die wie in Tabelle 19 fast durchweg in jeder Serie konstant sind.

Die Grössen ζ_1 und ζ_2 sind, wie erwähnt, allgemein für jedes Gemisch und variable Konzentration eines bestimmten Zusatzes praktisch konstant[2]).

Diese Grössen sind als Koeffizienten der Löslichkeitsbeeinflussung der beiden Komponenten des Gemisches aufzufassen oder, mit einem anderen Ausdruck, als Aussalzungskoeffizienten. Wenn ζ_1 positiv (und also ζ_2 negativ) ist, so heisst das: Methylalkohol wird

[1]) Loc. cit.

[2]) Einige kleine Ausnahmen dürften wohl unbedenklich zum Teil auf Versuchsfehler zurückgeführt werden, zum Teil vielleicht auch — bei grossem m — auf den Umstand, dass n_2, die Anzahl Mol CS_2 pro Mol Zusatz, nicht mehr als gross und unabhängig von der gelösten Menge betrachtet werden darf.

Tabelle 20.

μ	Diphenylamin		Azobenzol		Naphthalin	
	ζ_1	ζ_2	ζ_1	ζ_2	ζ_1	ζ_2
0.620	+0.085	−0.034	+0.13	−0.06	+0.11	−0.03
0.795	+0.16	−0.07	+0.23	−0.13	+0.17	−0.08
0.918	—	—	+0.24	−0.15	+0.18	−0.13
0.946	—	—	+0.23	−0.19	—	—
0.948	—	—	—	—	+0.15	−0.15
0.974	—	—	—	—	+0.12	−0.22

μ	Acetanilid		Natriumjodid		Harnstoff	
	ζ_1	ζ_2	ζ_1	ζ_2	ζ_1	ζ_2
0.620	—	—	—	—	—	—
0.795	+0.09	−0.05	−0.22	+0.08	−0.081	+0.033
0.918	+0.11	−0.07	—	—	—	—
0.946	+0.13	−0.13	—	—	—	—
0.948	—	—	—	—	—	—
0.974	—	—	—	—	—	—

durch den Zusatz aus dem Gemisch vertrieben, löst sich also weniger darin. $\zeta_1 < 0$ und $\zeta_2 > 0$ bedeutet dasselbe für Schwefelkohlenstoff. Man wird vermuten, dass die Aussalzeffekte den Löslichkeiten der Zusätze in den reinen Komponenten antibat sind, d. h. wenn ein Zusatz ζ_1 positiv ergibt, so soll er sich in reinem Schwefelkohlenstoff besser lösen als in Methylalkohol.

Die Löslichkeiten, ausgedrückt in Mol pro Mol reinen Lösungsmittels, haben folgende Werte.

Tabelle 21.

	In Schwefelkohlenstoff	In Methylalkohol
Diphenylamin (20°) . .	0.67	0.11
Naphthalin (20°) . . .	0.15	0.02
Azobenzol[1] (14°) . . .	0.217	0.122
Natriumjodid	sehr klein	0.17
Harnstoff	sehr klein	0.11

Diese Werte bestätigen den Zusammenhang mit den Aussalzungskoeffizienten[2]).

[1]) Eigene Bestimmung.

[2]) Aus den Gleichungen (9) und (10) folgt übrigens, dass $p'_1(1-\alpha_1) = -p'_2(1-\alpha_2)$ sein muss. Da p_1 und p_2 von p'_1 und p'_2 immer nur in der Grössenordnung von Prozenten verschieden sind, wird dies nahezu gleichbedeutend mit $p_2(1-\alpha_1) = -p_2(1-\alpha_2)$ oder $p_1\zeta_1 = -p_2\zeta_2$. Diese Beziehung trifft in der Tat für jedes Gemisch bei gleichem Zusatz zu.

Dass in der Tat die Zusammensetzung des Dampfes durch die Zusätze verändert wird, konnte auch direkt nachgewiesen werden. Es wurde von einem Gemisch mit $\mu = 0{\cdot}795$ eine sehr kleine Menge abdestilliert, ebenso aus einem gleichen Gemisch mit Zusatz von 0·07 Mol/kg Naphthalin. Das zweite Destillat enthielt mehr Methylalkohol als das erste, und zwar sogar etwas mehr als nach Tabelle 20 zu berechnen wäre ($\alpha_1 = 1 - 0{\cdot}17 \cdot 0{\cdot}07 = 0{\cdot}98$).

Derartige Partialdruckveränderungen sind übrigens bereits von anderen Autoren festgestellt worden[1]). Ihr Auftreten bedeutet thermodynamisch, dass die Lösung nicht mehr als ideal verdünnt angesehen werden darf.

6. Ebullioskopische Anomalie und Mischbarkeit.

Wenn also die Partialdruckbeeinflussung durch die Zusätze eng mit deren Löslichkeit zusammenhängt, so wird sie auch eine Beziehung zur Verschiebung der Mischbarkeitstemperatur des Lösungsmittels haben. Denn wie schon von Rothmund und Timmermans (loc. cit.) nachgewiesen wurde, lässt sich wenigstens qualitativ ein Einfluss der Löslichkeit in beiden Komponenten des Lösungsmittels auf dessen Mischungstemperatur nachweisen. Man darf es als festgestellt betrachten, dass, wenn ein Zusatz in einem der Lösungsmittelbestandteile wesentlich schwerer löslich ist als im anderen, die obere Mischbarkeitstemperatur erhöht, bei ungefähr gleicher Löslichkeit dagegen erniedrigt wird, eine Tatsache, die auch leicht zu verstehen ist. Nach unseren Ergebnissen scheint sich nun aber ein etwas spezieller definierter Ausdruck dieser Beziehung zu ergeben.

Wir sahen, dass auf der Methylalkoholseite des Gemisches die Mischungstemperatur steigt, wenn der Aussalzkoeffizient ζ_1 für Methylalkohol positiv ist (Harnstoff, Natriumjodid), dagegen fällt, wenn ζ_1 negative Werte annimmt (Naphthalin, Azobenzol, Diphenylamin). Es verschiebt sich also dann die Mischungstemperatur nach dem Werte zu, den ein reines Gemisch ohne Zusatz von gleichem relativem Partialdruck des Alkohols zeigen würde. Wenn ein Gemisch vom Molenbruch μ des Alkohols ein positives ζ_1 zeigt, also Aussalzung des Alkohols, so sinkt seine Mischungstemperatur gegen

[1]) Von Roloff [Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 17 (1893)] bei der Prüfung der Nernstschen Theorie an Wasser-Essigsäure-Chlorkalium, von Mc Bain und Kam, Journ. Amer. Chem. Soc. **115**, 1332 (1919) und von Witzemann, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1946 (1919) an verwandten Systemen, endlich soeben von Blair und Ledbury [Journ. Chem. Soc. **127**, 26 (1925)] an Formaldehyd-Wasser-Methylalkohol.

einen Wert, den ein reines Gemisch mit dem Molenbruch $\mu' > \mu$ hat, und für dieses ist auch der relative Partialdruck des Alkohols, also sein Molenbruch ν im Dampfe, ebenso wie bei der Lösung grösser als für das reine Gemisch μ.

Auch diese qualitative Konsequenz wurde experimentell bestätigt. Ein Gemisch von 74·8 Molprozent Alkohol zeigte die Mischungstemperatur $t = + 7{\cdot}8^{\circ}$, dasselbe Gemisch mit $m = 0{\cdot}24$ Naphthalin $t = + 4{\cdot}6^{\circ}$, mit $m = 0{\cdot}18$ Harnstoff $t = + 13{\cdot}4^{\circ}$, beide Verschiebungen erfolgen also gegen die Temperatur des reinen Gemisches im gleichen Sinne wie die der Partialdrucke. Indessen wird die Mischungstemperatur weniger verändert als der Partialdruckverschiebung entspricht. Diese ist also nicht die einzige Ursache, und es handelt sich vermutlich um einen noch nicht klar erkennbaren Zusammenhang von Partialdruckverschiebung und Löslichkeit.

Zusammenfassung.

Die Ebullioskopie der Lösungen verschiedener Stoffe im Gemisch Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff folgt nicht der Theorie von Nernst. Die Ursache liegt nicht in der Vernachlässigung der Mischungswärme, sondern darin, dass in diesem Falle die in der Theorie vorausgesetzte Unabhängigkeit der Dampfzusammensetzung von Art und Konzentration des Zusatzes nicht besteht, mithin die Lösungen nicht mehr als ideal verdünnt gelten dürfen. Für die hiernach anzunehmende „Aussalzung“ der Komponenten durch die Zusätze besteht eine einfache, mit der der bekannten Aussalzungswirkungen übereinstimmende Gesetzmässigkeit. Dieser Verdrängungseffekt steht weiterhin im Zusammenhang mit der Verschiebung der Mischungstemperatur des zusammengesetzten Lösungsmittels.

Leipzig, März 1925.

Zur photochemischen Bildung des Chlorwasserstoffs.

Von

G. Kornfeld und H. Müller.

(Eingegangen am 13. 6. 25.)

Vorbemerkungen.

Das überaus günstige Umsatzverhältnis bei der photochemischen Bildung von Chlorwasserstoff legt den Gedanken nahe, diese Reaktion als empfindlichen Indikator für geringe Lichtmengen zu benutzen. Er ist auch tatsächlich schon 1843 durch das Drapersche „Thitonometer"[1] und später durch das exaktere Aktinometer von Bunsen und Roscoe[2] verwirklicht worden, lange ehe der Ablauf der Reaktion als Funktion der Konzentrationen der beteiligten Gase sichergestellt war. Dies ist seither durch die Arbeit von Bodenstein und Dux[3] geschehen und auch der Einfluss von Zusätzen, wie Sauerstoff[4] und Wasserdampf[5], ist vielfacher und eingehender Prüfung unterzogen worden. Die Proportionalität des Umsatzes mit der absorbierten Lichtmenge war dabei vorausgesetzt worden; das Umsatzverhältnis von umgesetzten Chlormolekülen zu absorbierten Energiequanten hatte Bodenstein[6] bei einer halben Atmosphäre Chlordruck auf etwa 10^6 geschätzt und darauf hingewiesen, dass bei vollkommener Befreiung der Gase vom Sauerstoff sich diese Zahl noch wesentlich erhöhen könne. War das wirklich der Fall, so konnte die Reaktion als Indikator auch für kleinste Lichtintensitäten verwandt werden und es bestand die Möglichkeit, mit einer entsprechenden, praktisch ausführbaren Versuchsanordnung (die jeweilige Pause zwischen zwei Belichtungszeiten sollte $^1/_{1000}$ Sekunde betragen, eine Unterteilung des Belichtungsgefässes in 10000 Zellen war geplant) innerhalb von Stunden messbare Umsätze zu bekommen, auch wenn die während einer Belichtung von jedem Zellenelement absorbierte Lichtmenge in der Grössenordnung eines Lichtquantums lag.

---

[1] Phil. Mag. **23**, 401.

[2] Ostwalds Klassiker, Nr. 34 und 38.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297—328 (1913).

[4] Chapman und MacMahon, Chim. Soc. **95**, 135, 959 (1909).

[5] A. Coehn und G. Jung, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 705—724 (1924).

[6] Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 351 (1913).

Ein solcher Versuch wäre prinzipiell wichtig gewesen; bevor er ausgeführt wurde, mussten indessen drei Fragen beantwortet werden:

I. Besteht tatsächlich genaue Proportionalität zwischen absorbierter Lichtmenge und umgesetzten Chlormolekülen?

II. Wie ergibt sich das Verhältnis umgesetzter Moleküle zur aufgenommenen Energie bei genauer Messung?

III. Lässt sich dieses Verhältnis durch möglichst vollkommene Befreiung von Sauerstoff bis 10^8 steigern?

Es sei hier gleich vorausgeschickt, dass unsere Versuche eine negative Beantwortung der dritten Frage ergaben und der oben erwähnte Plan, die Chlorwasserstoffbildung als Indikator für allerkleinste Lichtintensitäten zu benutzen, mithin fallen gelassen worden ist. Die bei der Untersuchung der drei Fragen gewonnenen Ergebnisse sollen als Beitrag zur Photochemie der Chlorwasserstoffbildung hier folgen.

I.

Eine Beantwortung der ersten Frage schien durch eine Arbeit von Baly und Barker[1]) gegeben zu sein, deren Versuchsergebnisse zum Gesetz der einfachen Proportionalität in starkem Widerspruch standen: bei der sechsfachen Intensität des Lichts war der Umsatz etwa zwölfmal so gross gefunden worden wie bei der einfachen. Nach unseren Vorstellungen würde das bedeuten, dass die Konzentration der erregten Moleküle so gross ist, dass sie selbst oder die durch sie verursachten Glieder der Reaktionsketten auch miteinander reagieren können — dies wird aber nur bei abnorm grossen Intensitäten glaubhaft[2]). Baly und Barker glaubten ihre Versuchsresultate durch die Annahme erklären zu können, dass ein Molekül Chlorwasserstoff bei seiner Bildung Energie ausstrahlt, die vom Chlor oder Wasserstoff absorbiert werden kann. Dieser Ersatz der rein chemischen Reaktionskette durch eine Kette von Strahlungsvorgängen kann indessen die Abweichung von der einfachen Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Intensität des einfallenden Lichts nicht erklären, da ja auch dann noch immer jedes die äussere Strahlung absorbierende Chlormolekül für sich Ursprung einer Kette von Folgereaktionen wird. Jedenfalls schien es geboten, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen, um so mehr, als die Nachwirkungserscheinungen, die bei den Versuchen von Baly und Barker aufgetreten waren, auf den Einfluss von Verunreinigungen

[1]) Trans. Chem. Soc. **119**, 653—664 (1921).

[2]) P. Pringsheim, Zeitschr. f. Physik **10**, 177, 178 (1922).

deuteten. Diesem Einfluss zu entgehen, ist bei der von ihnen gewählten Versuchsanordnung[1]) sicher nicht leicht, und wir zogen daher die Versuchsanordnung von Bodenstein und Dux vor, die durch die völlige Beseitigung des Induktionsstadiums ihre Überlegenheit erwiesen hatte. Ihr Prinzip besteht darin, dass vor und nach jeder Belichtung der Druck der Reaktionsteilnehmer bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft bestimmt wird; da bei dieser Temperatur der Dampfdruck von Chlor und Chlorwasserstoff praktisch Null wird, kann durch die Messung der Abnahme des Wasserstoffdruckes der Reaktionsverlauf genau verfolgt werden.

Die Versuchsanordnung.

Die wesentlichsten Teile unserer Versuchsanordnung waren uns von Herrn Prof. Bodenstein zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen. Die Belichtungszelle war ein an beiden Enden in Kapillaren auslaufender Quarzglaszylinder von etwa 180 ccm Inhalt, 30 cm lang und mit einem äusseren Durchmesser von 3 cm. Durch die Kapillaren stand das Gefäss mit einem Spiralmanometer aus Quarzglas in Verbindung, das als Nullinstrument verwendet wurde, und mit zwei Ventilen aus Platiniridium[2]), durch die die Zufuhr von Chlor und Wasserstoff erfolgen konnte.

Das verwendete Chlor wurde durch ein nach dem Muster der Platinventile gebautes Eisenmembranventil einer Bombe entnommen, in der es als reines fraktioniertes Chlor von der Badischen Soda- und Anilin-Fabrik geliefert worden war. Es strich in ständigem Strom durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem Schwefelsäuregasometer und durch diesen über eine lange Kapillare, die das Andringen von Aussenluft auch an die sperrende Schwefelsäure hinderte, zu dem mit Holzkohle und Kalk beschickten Absorber. Die von den Waschflaschen zum Gasometer führende Leitung war so nahe an dem einen Platinventil entlang geführt, dass die seitlich vom Ventil abzweigende Glaskapillare nur wenige Zentimeter betrug. Dadurch war der nicht vom dauernden Strom erfüllte Glasteil der Chlorleitung auf ein Minimum beschränkt.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge zwischen Nickelelektroden entwickelt, strömte, um völlig vom Sauerstoff befreit zu werden, durch ein mit Palladiumasbest gefülltes heisses Rohr, sodann

[1]) Der gebildete Chlorwasserstoff wurde in altherkömmlicher Weise durch Wasser absorbiert und die Druckabnahme gemessen.

[2]) Eine eingehende Beschreibung der Ventile findet sich in der erwähnten Arbeit von Bodenstein und Dux, auch sonstige Einzelheiten der Apparatur.

durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und wurde in einer Glasglocke über Quecksilber gesammelt; daran vorbei führte die Leitung über einen mit Hahnfett geschmierten Glashahn sowohl zu dem zweiten Platinventil, als auch durch eine seitliche Abzweigung, ebenfalls über einen Hahn, zur Wasserstrahlpumpe. Diese Verwendung von Fetthähnen in der Wasserstoffleitung könnte zunächst Bedenken erregen, da ja Spuren chlorierten Fettes die allerverderblichsten Verunreinigungen für die Reaktion sind, aber da Bodenstein und Dux trotz ihrer Verwendung kein Induktionsstadium gefunden hatten, schlossen wir, dass der Dampfdruck des nicht chlorierten Fettes zu unerheblich sei, um eine merkliche Diffusion zu veranlassen. Wir achteten nur darauf, die Hähne stets mehrmals mit Wasserstoff durchzuspülen, wenn beim Absaugen Chlor mit ihnen in Berührung gekommen war.

Als Lichtquelle diente eine Mattscheibe in 47 cm Entfernung, auf die das Licht von vier 16kerzigen Osramlampen fiel. Um auch bei äusserster Lichtschwächung merkliche Umsätze zu erzielen, wurden später statt dessen zwei Nitralampen von je 300 Kerzen verwandt, die bei einer Spannung von 110 Volt mit einer Stromstärke von 2·6 Amp. brannten. Sie waren in einem möglichst lichtdichten Kasten angebracht, als dessen Abschluss die erwähnte Mattscheibe diente, oder vielmehr zwei Mattscheiben hintereinander, deren Flächen einen Abstand von etwa 1 cm hatten. Zwischen diese beiden Mattscheiben wurden schwarz gestrichene Aluminiumblenden geschoben, in die kreisrunde Löcher gestanzt waren. Durch Variation von Zahl und Grösse dieser Löcher — es gab Löcher von 12, von 6 und von 3 mm Durchmesser — konnte das durchgelassene Licht beliebig geschwächt werden, wesentlich war nur eine gleichmässige Verteilung der Löcher über die Fläche. Auf diese Art wurden sieben verschiedene Blenden hergestellt; die durchgelassene Intensität zweier in der Reihenfolge benachbarter Blenden verhielt sich jedesmal wie 1:2, so dass die Intensität von 1 zu $^1/_{64}$ variiert werden konnte. Für den Vorschlag dieser sehr einfachen Anordnung sind wir Herrn Prof. Bodenstein zu besonderem Dank verpflichtet; eine solche „geometrische Absorption“ findet sich, von dem viel verwendeten rotierenden Sektor abgesehen, sonst auch noch bei Ham, Fehr und Bittner[1]), die Drahtgitter verwandten, ebenso wie Ch. Winther[2]), und bei M. C. C. Chapman[3]), die rechteckige Spalte benutzte.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1916**, I, 130; Journ. Frankl. Inst. **178**, 299.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 125—130 (1923).

[3]) Trans. Chem. Soc. **125**, 1521—1526 (1924). Diese Arbeit hat das gleiche Ziel wie die hier angeführten Versuche: die Untersuchung der von Baly und Barker ge-

Ausführung und Ergebnisse der Versuche.

Vor einem Versuch wurde das Belichtungsgefäss etwa zehnmal abwechselnd mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit Chlor gefüllt, darauf das Ventil nach der Wasserstoffseite geschlossen und Chlor bis zum gewünschten Druck eingelassen, dann das Chlorventil geschlossen, das Gefäss mit Wasserstoff gefüllt und der Gesamtdruck von Chlor und Wasserstoff bei Zimmertemperatur bestimmt. Dabei war das Reaktionsgefäss gegen Licht von aussen durch einen übergeschobenen Kasten geschützt, dessen Seitenwand zur Belichtung entfernt werden konnte, die Zuführungskapillaren waren mit schwarzem Sammet umhüllt. Sodann wurde bei rotem Licht der Verdunklungskasten durch ein Dewargefäss mit flüssiger Luft ersetzt, in das ausser dem Reaktionsgefäss auch ein mit Sauerstoff gefülltes Stockthermometer tauchte, das eine genaue Temperaturbestimmung ermöglichte. Der gefundene Wasserstoffdruck konnte somit auf 0° C. umgerechnet werden und indirekt — durch Vergleichung der beiden Drucke bei Zimmertemperatur — auch zur Berechnung des Chlordrucks bei 0° C. dienen. Nachdem die Gase wieder auf Zimmertemperatur gebracht waren, konnte ihre Durchmischung durch eine mit Eisenfeilspänen gefüllte Quarzkugel befördert werden, die durch ein äusseres Magnetfeld im Gefäss hin und her bewegt werden konnte. Doch ergaben die Versuche auch ohnehin eine hinreichende Durchmischung, wie ja bei den jähen Temperaturänderungen auch anzunehmen war. Nach erfolgter Belichtung wurde die Druckmessung in flüssiger Luft wiederholt und auf diese Weise die umgesetzte Menge gemessen.

Tabelle 1 zeigt das Ergebnis einer Versuchsreihe, die nach fünf Monate langem Durchströmen der Gase angestellt wurde, um zu prüfen, ob sie hinreichend konstante Werte gäben, die die Intensitätsvergleichung ermöglichten. Die Konstante in der letzten Spalte ist aus der integrierten Form der von Bodenstein und Dux gefundenen kinetischen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x)^2 \text{ [1]}$$

fundenen Abweichung vom Gesetz der einfachen Proportionalität bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung. Bei einer Variation der Intensität im Verhältnis 1:6 wurde Wahrung der Proportionalität gefunden oder vielmehr eine leichte Abweichung nach der Richtung geringerer Geschwindigkeit bei steigender Intensität. Da wir jedoch die Intensität in einem viel grösseren Bereich variiert haben, haben wir uns zur Veröffentlichung unserer Versuche entschlossen, die zu Ostern 1923 bereits abgeschlossen waren und die der eine von uns zu Anfang des Jahres 1924 als Diplomarbeit an der Technischen Hochschule Hannover eingereicht hatte.

[1] Diese Gleichung gilt bei gleicher Intensität des auffallenden Lichts für solche

berechnet, wobei a den Anfangsdruck des Chlors bedeutet und x die Druckabnahme. Es ist dann natürlich

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

In Übereinstimmung mit den Messungen von Bodenstein und Dux zeigt die letzte Spalte in Tabelle 1 eine hinreichende Konstanz. Die Berechnung geschah hier übrigens von Beginn der Versuchsreihe an, während bei allen folgenden Versuchen die Konstante für jede Belichtungszeit ermittelt wurde, das a des folgenden Versuchs also immer mit dem $a-x$ des früheren identisch war. Diese Berechnungsweise lässt die einzelnen Schwankungen schärfer hervortreten, was zur Vergleichung zweier aufeinander folgender Versuche bei verschiedener Intensität ja auch nötig ist.

Tabelle 1. 300·9 mm Cl_2 und 300·1 mm H_2 bei Zimmertemperatur.

p_{H_2} beob.	$T_{abs.}$	$(p_{Cl_2})_{273°}$	$(x)_{273°}$	t = Zeit in Minuten	$k \cdot 10^6$
95·4	91·4	285·7	—	0	—
64·8	91·4	194·1	91·6	10	165
61·3	91·3	183·8	101·9	12	162
58·3	91·4	174·6	111·1	14	159
52·9	91·3	158·6	127·1	18	156
46·5	91·3	139·5	146·2	24	152
39·0	91·3	116·9	168·8	34	149
29·5	91·3	87·4	198·3	54	147

Tabelle 2. 400·0 mm Cl_2 und 400·0 mm H_2 bei Zimmertemperatur.

p_{H_2} beob.	$T_{abs.}$	$(p_{Cl_2})_{273°}$	$(\Delta x)_{273°}$	Δt	J_n	$\frac{1}{J_n} \cdot k \cdot 10^6$
128·3	91·4	383·2	—	0	—	—
114·5	91·4	342·0	41·2	2	$1/4$	629
103·7	91·4	309·7	32·3	16	$1/32$	610
94·7	91·2	284·1	25·6	2	$1/4$	582
81·6	91·2	244·3	39·8	16	$1/16$	574
71·8	91·4	214·5	29·8	4	$1/4$	569
55·8	91·3	166·8	47·7	16	$1/8$	667
45·4	91·2	91·2	30·9	8	$1/4$	682

Konzentrationen und Schichtdicken, für die die Lichtabsorption noch der einfallenden Intensität proportional ist. Für verschiedene Intensitäten gilt natürlich $\frac{dx}{dt} = k \cdot J_0 \cdot (a-x)^2$, für alle Konzentrationen und Schichtdicken hat hiernach bei jeder Wellenlänge die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k \cdot J_{abs.}(a-x)$ Gültigkeit.

Demgemäss ist auch die umgesetzte Menge x nicht mehr vom Beginn gerechnet, sondern als Δx während einer Belichtungszeit Δt. Da die Konstante nicht bei jeder Versuchsreihe so geringe Schwankungen zeigte wie in Tabelle 1, wurde ferner jede Messung mit einer Blende zwischen zwei Messungen mit einer Vergleichsblende eingeschaltet. Eine solche Versuchsreihe zeigt Tabelle 2. J_n bedeutet darin die Intensität der geprüften Blende, wobei die der grössten gleich 1 gesetzt wird. In der letzten Spalte finden sich demnach die auf die Intensität 1 reduzierten Geschwindigkeitskonstanten. Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse solcher Versuchsreihen zeigt Tabelle 3, worin als Geschwindigkeitskonstante für die Vergleichsblende jedesmal der Mittelwert aus den beiden Messungen eingesetzt ist. Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend und zeigt keinerlei systematische Abweichung.

Im Intensitätsbereich von 1 zu $^1/_{64}$ ist somit die umgesetzte Menge der eingestrahlten Energie proportional.

Tabelle 3.

Intensitäten von		Reduzierte Geschwindigkeitskonstanten von	
Blende	Vergleichsblende	Blende	Vergleichsblende
$^1/_2$	1	$16{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$14{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
$^1/_2$	1	$36{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$38{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
$^1/_4$	1	$15{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$14{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{64}$	1	$41{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$38{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
$^1/_4$	1	$37{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$38{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
$^1/_8$	$^1/_4$	$66{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$62{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
$^1/_8$	$^1/_4$	$67{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$71{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{16}$	$^1/_4$	$57{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$57{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{16}$	$^1/_4$	$65{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$60{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{32}$	$^1/_4$	$61{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$61{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{32}$	$^1/_4$	$68{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$62{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{64}$	$^1/_4$	$84{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$75{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$

II.

Die Bestimmung der durch ein absorbiertes Lichtquantum umgesetzten Menge.

Zur Bestimmung der photochemischen Ausbeute war es selbstverständlich nötig, das absorbierte Licht in Energieeinheiten zu messen; es lag nahe, diese Absorptionsmessung auch gleich zur Bestimmung der Konzentration und mithin der umgesetzten Menge zu benutzen. Durch die ausführliche Untersuchung von H. v. Halban und K. Siedentopf[1])

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **103**, 71—90 (1922).

war die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im Bereich der hier in Betracht kommenden Drucke erwiesen; mit Hilfe des von ihnen für eine Wellenlänge angegebenen Extinktionskoeffizienten konnte daher aus der Absorptionsmessung der Chlordruck ohne weiteres ermittelt werden.

Die Versuchsanordnung.

In etwa 1 mm Entfernung von dem 6 cm langen gekühlten Spalt des Kollimatorrohrs eines Spektralapparats stand das Leuchtrohr einer Quarz-Quecksilberlampe. Das durch eine Quarzlinse parallel gerichtete Licht wurde durch zwei Quarzprismen dispergiert, etwa im rechten Winkel nach unten abgelenkt und durch eine zweite Quarzlinse gesammelt. Im Brennpunkt dieser Linse war der verstellbare Spalt angebracht, der für unsere Zwecke nur die Strahlen von 436 $\mu\mu$ durchliess. Unmittelbar darunter stand das Reaktionsgefäss, ein zylindrisches Quarzgefäss von 10 cm Höhe, mit planen Grundflächen von 6 cm Durchmesser und einem seitlichen kapillaren Ansatz. Der Spalt wurde so eingestellt, dass das leicht divergent den Quarzzylinder durchsetzende Strahlenbündel noch vollkommen auf der 1 cm breiten und 6 cm langen Fläche einer Thermosäule Platz fand, die unter dem Quarzgefäss befestigt war[1]).

Ausführung der Versuche.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, dass mit der gleichen Gasfüllung sowohl die photochemische Ausbeute als auch die Reaktionskonstante in der alten Anordnung bestimmt werden konnte. Daher wurde zur Füllung der seitliche kapillare Ansatz des Quarzzylinders mit der einen Kapillare des im ersten Teil beschriebenen Reaktionsgefässes verbunden, das ganze System durch ein Volmeraggregat auf Hochvakuum gebracht und sodann im Dunkeln mit Chlor und Wasserstoff gefüllt. Hierauf wurden beide Gefässe gleichzeitig mit flüssiger Luft gekühlt, die Quarzkapillare abgeschmolzen und das Gefäss mit planen Endplatten im lichtdichten Kasten aus dem Dunkelraum an die dafür vorgesehene Stelle über der Thermosäule gebracht. Durch Verschiebung zweier Blenden wurden dann zwei Schlitze freigelegt, durch die das Licht vom Spalt durch das Gefäss auf die Thermosäule gelangen konnte. Der Ausschlag eines Spiegelgalvanometers gab ein Mass für die jeweilige Bestrahlung der Thermosäule, die auf elektrischem Wege geeicht war. Nach einer Minnte war jedesmal der statio-

---

[1]) Einzelheiten über die Thermosäule und die spektrale Anordnung finden sich bei G. Kornfeld, Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**, 66—92 (1921).

näre Zustand erreicht, der Nullpunkt wurde vorher und nachher bestimmt. Solange innerhalb der zur Absorptionsmessung nötigen Zeit noch ein merklicher Umsatz stattfand, konnten natürlich nur ganz undefinierbare und schwankende Werte erhalten werden, da die unvollkommene Mischung des Gasinhalts eine wesentliche Rolle spielte: die Belichtungszeiten mussten den Messzeiten gegenüber gross sein — dies konnte bei grosser Empfindlichkeit des Gemisches erst gegen Ende der Reaktion eintreten.

In der anderen mit Manometer versehenen Quarzbirne musste zunächst der Druck nochmals bei Zimmertemperatur bestimmt werden, da das Chlor sich natürlich beim Ausfrieren nicht ganz gleichmässig in beiden Gefässen verteilt hatte. Dann wurde belichtet und der Reaktionsverlauf gemessen, wie es im ersten Teil dieser Arbeit geschildert ist. Dadurch wurde, wie schon erwähnt, bei der gleichen Füllung, bei der die photochemische Ausbeute gemessen wurde, auch die Reaktionskonstante bestimmt; das war wichtig, denn die Konstanten der einzelnen Versuchsreihen zeigten keineswegs mehr gute Übereinstimmung. Der anhaltende Chlorstrom hatte die Membran des Platinventils immer wieder angegriffen, so dass sie zuletzt durch eine neue ersetzt worden war; eine eindeutige Sicherheit, dass nicht abermals eine undichte Stelle sich gebildet hatte, konnte aber nie erlangt werden, da die Membran im nicht evakuierbaren Teil der Chlorleitung lag und erst das Ausströmen von Chlor die undichte Stelle bewies. Indessen hatten die Reaktionskonstanten den Absolutwert der früheren Versuche wieder erreicht, ja teilweise auch schon überschritten. Mit der im Durchschnitt erhaltenen Konstante von $\mathbf{4 \cdot 10^{-4}}$ war wohl auch Übereinstimmung mit den Messungen von Bodenstein und Dux gegeben, denn ein Zusatz von 40 mm Luft ergab eine Konstante von $4 \cdot 10^{-6}$; daraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt der zusatzlosen Gemische zu **0·08 mm,** während die vorerwähnten Autoren auf analoge Weise für ihre Versuche auf einen Sauerstoffgehalt von **0·3 bis 0·04 mm** schliessen. — Eine störende Erscheinung war auch das aus der Reihe Fallen des Umsatzes in der ersten Belichtungszeit: der Umsatz war da meist doppelt so gross, als den übrigen Werten entsprach — eine Art negativer Induktionsperiode. Ein Herabsetzen der ersten Belichtungszeit änderte daran nichts, der erste Wert blieb doppelt so gross, der nächste entsprach den übrigen. Bei der Berechnung der mittleren Konstanten wurde darum der erste Wert nicht berücksichtigt. So störend diese Erscheinung war, für die Ausbeutebestimmung kam es in erster Linie auf die Grössenordnung an.

Ergebnisse der Versuche.

Aus Tabelle 4 sind die Absorptionsmessungen und die daraus errechneten Grössen[1]) für ein Gasgemisch ersichtlich, dessen mittlere Reaktionskonstante **2·1 · 10⁻⁴** betrug. Die Ausbeute für die beiden Versuche zu Ende der Reaktion, bezogen auf eine halbe Atmosphäre Chlordruck, ergibt sich aus der Tabelle zu $2{\cdot}36 \cdot 10^4$ bzw. $2{\cdot}72 \cdot 10^4$, im Mittel zu **$2{\cdot}54 \cdot 10^4$** Molekülen für ein Quantum. Eine zweite Füllung ergab eine Reaktionskonstante von **$9{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$**, einen sonst selten erreichten Wert.

Tabelle 4. Messung des Reaktionsverlaufs durch Lichtabsorption bei 436 $\mu\mu$.

J = beob. J (1 + 0·076). J_0 = beob. J_0 (1 — 0·066) = **2·66 Skalenteile.** 1 Skalenteil = $7{\cdot}5 \cdot 10^2$ Erg./sec = $1{\cdot}76 \cdot 10^{14}$ Quanten/sec. $\log \frac{J_0}{J} = \varepsilon c h$. $\varepsilon = 1{\cdot}636 \frac{\text{qcm}}{\text{Millimol}}$. h = 10 cm. c = Mol/Liter. Zahl der umgesetzten Moleküle = n. Zahl der absorbierten Quanten = a. $\omega = \frac{n}{a}$. Volumen des Gefässes v = 285 ccm. p = Druck in mm. $\varDelta p$ = Druckabnahme in mm. $\varDelta t$ = Belichtungszeit in Minuten.

J	$\log \frac{J_0}{J}$	$c \cdot 10^3$	p	$\varDelta p$	n	$J_0 - J$	$\varDelta t$	a	p_m	ω für p_m	ω für 380 mm
1·83	0·1589	9·70	177								
				73	$6{\cdot}90 \cdot 10^{20}$	0·68	11	$7{\cdot}90 \cdot 10^{16}$	140	$0{\cdot}87 \cdot 10^4$	$2{\cdot}36 \cdot 10^4$
2·15	0·0934	5·72	104								
				47·8	$4{\cdot}52 \cdot 10^{20}$	0·40	21	$8{\cdot}90 \cdot 10^{16}$	81	$0{\cdot}58 \cdot 10^4$	$2{\cdot}72 \cdot 10^4$
2·37	0·0531	3·19	56·2								

Für diesen ergab die Berechnung eine Ausbeute von **$1{\cdot}10 \cdot 10^5$** umgesetzten Molekülen auf ein absorbiertes Quantum — der Versuch konnte nur qualitativ eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute feststellen, da die Messung durch eine heftige Explosion vereitelt wurde, die 10 Sekunden nach Beginn der Belichtung mit 436 $\mu\mu$ eintrat; auch weitere Messungen mussten unterbleiben, da uns kein Ersatz für das Quarzgefäss zur Verfügung stand.

III.

Versuche zur Steigerung der Empfindlichkeit.

Die Versuche, die Empfindlichkeit der Reaktion zu steigern, hatten ein gänzlich unerwartetes Ergebnis; die Reaktionsgeschwindigkeit sank zu ganz niedrigen Werten, gelegentlich bis Null, die „Konstante“

[1]) Die Korrektur für die auffallende Strahlung J_0 und die durchgelassene J ist aus Messungen am leeren Gefäss errechnet und bedeutet die Reflexion an den Quarzplatten.

variierte innerhalb einer Versuchsreihe um Zehnerpotenzen. Nach längerer Zeit gelang es, die Reaktionsgeschwindigkeit den früheren Werten anzunähern — erreicht wurden sie nie wieder; hingegen zeigten die Konstanten bei einzelnen Versuchsreihen wieder befriedigende Übereinstimmung. In möglichster Knappheit soll im folgenden der Verlauf der Fehlschläge geschildert werden, da ja auch die Kenntnis erfolgloser Versuche für weitere Arbeiten nützlich sein kann.

Die Änderungen der Versuchsanordnung und ihre Wirkung.

Unser Bestreben ging dahin, die Reaktionsgase weitgehend von dem hemmenden Sauerstoff zu befreien; dazu gehörte vor allem eine vollkommen dichte Apparatur. Die groben Undichtigkeiten der Platinventile waren leicht zu beseitigen gewesen, doch ihre Prüfung an der Hochvakuumleitung zeigte, dass die Membran feinporöse Stellen aufwies, die so fein waren, dass sie auch bei der Prüfung mit einigen Atmosphären Überdruck unter Wasser nicht feststellbar waren. Die Platinventile wurden daher entfernt und an der Chlorseite durch ein System von Zerschlageventilen aus Glas ersetzt, an der Wasserstoffseite durch ein Messingmembranventil. Dies erwies sich als verhängnisvoll, denn im Verlauf der Reaktion sank die Konstante auf $^1/_{10}$ des Werts. Wurde das Gemisch über Nacht unbelichtet stehen gelassen, so zeigte sich am nächsten Tag fast völliger Stillstand der Reaktion. Dies deutete nachdrücklich auf diffundierende Verunreinigungen, aber da das Messingventil kein Zinn enthielt, das flüchtige Chlorverbindungen geben konnte, wurde es erst dann als Ursache der Störung angesehen, als sämtliche andere Möglichkeiten erschöpft waren. Nach seiner Entfernung war der starke Abfall der Konstanten verschwunden, ohne dass es uns gelang, die Art seiner Wirkungsweise zu erklären. Unbefriedigend blieb auch noch die absolute Grösse der Reaktionskonstanten, die etwa $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ der früher erhaltenen betrug. Wir brachten die Tatsache damit in Zusammenhang, dass wir versucht hatten, das Chlor nicht über Schwefelsäure zu speichern, sondern nur durch Schwefelsäure strömen zu lassen, ehe es in das Reaktionsgefäss gelangte[1]). Es wurde daher in der neuen Anordnung der Schwefelsäuregasometer wieder eingebaut, so dass sie im wesentlichen der alten ähnelte. Nur zwischen Gasometer und Reaktionsgemisch lag ein neuer Teil: zunächst in der Leitung ein Schliffstopfen, der am oberen

[1]) Eine Reinigung des Chlors durch Schwefelsäure war unumgänglich nötig, da es an der Stopfbüchse des Bombenventils Gelegenheit hatte, mit Fett in Berührung zu kommen.

Ende einen eingeschmolzenen Eisenkern trug und von aussen durch einen Magneten bewegt werden konnte; er diente zur Bremsung des einströmenden Chlors. Dann folgte, parallel zum weiterführenden Glasrohr und davon durch zwei Zerschlageventile getrennt, ein U-Rohr mit 15 g gepulvertem Feingold, das im Hochvakuum auf 300° erhitzt worden war; die Leitung führte zu einer Serie von 10 Zerschlageventilen und in unmittelbarer Nähe des Reaktionsgefässes zu einer weiteren Serie von 6 Zerschlageventilen: je ein geöffnetes Zerschlageventil der ersten Serie entsprach dann dem Einbau von 6 neuen Ventilen am Gefäss, so dass die Möglichkeit für 60 Versuchsreihen geboten war, ohne den nichtevakuierbaren Teil der Chlorleitung mit Luft in Berührung zu bringen. Die ganze Leitung war zunächst nach dem Absorber durch ein Zerschlageventil verschlossen. Sie wurde 15 mal mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit Chlor von Atmosphärendruck wieder gefüllt; erst danach wurde das Ventil zum Absorber geöffnet und das Chlor zwei Monate durch die Leitung strömen gelassen, ehe die Versuche angestellt wurden.

Auch die Wasserstoffleitung war verändert worden. Vor allem war der Elektrolyseur so umgebaut worden, dass auch bei etwaigem Versagen des Palladiumkatalysators nicht zu befürchten war, dass der Wasserstoff Spuren von Sauerstoff mitführte. Zu diesem Zweck war die Platinanode[1]) in ziemlicher Entfernung über der Kathode angebracht und dazwischen noch eine gelegentlich in der Literatur empfohlene Hilfselektrode, die über einen Widerstand von der Kathode Strom empfing und den etwa nach unten diffundierenden Sauerstoff durch ihre Wasserstoffentwicklung von der Kathode fernhalten sollte. An Stelle des Fetthahns in der Wasserstoffleitung war ferner ein durch Quecksilber gedichteter Hahn getreten, der den Gasstrom regulieren sollte, der von der Sammelglocke zu der unmittelbar am Gefäss angebrachten zweiten Serie von 6 Zerschlageventilen floss. Eine dritte Serie führte vom Gefäss über ein U-Rohr und einen Fetthahn zur Hochvakuumleitung. Während der Dauer des Pumpens wurde das U-Rohr in flüssige Luft getaucht, um das Gefäss gegen Diffusion aus dem Fetthahn zu schützen. Unterblieb dies, so zeigte sich meist beim Versuch ein Anstieg der ersten Werte — also die Andeutung eines Induktionsstadiums. Hervorgehoben muss noch werden, dass der schädliche Raum der drei Serien von Zerschlageventilen auf das äusserste beschränkt war: die Verbindungskapillaren hatten einen Querschnitt

[1]) Die grössere Entfernung bedingte auch ein grösseres Konzentrationsgefälle, so dass für eine Nickelanode die Gefahr der Auflösung zu nahe lag.

von 0·5 mm, die Ventilkapillaren waren kurz, ohne Glasfedern gegen den Anprall und sassen so dicht als tunlich nebeneinander. Dies erschwerte natürlich die Arbeit sehr, da in einem beträchtlichen Bruchteil der Fälle beim Zerschlagen des Ventils die Kapillare sprang; wurde dadurch die Chlorleitung gegen Luft geöffnet, so bedeutete das jedesmal einen starken Zeitverlust.

Die Annahme, dass mit dieser neuen Versuchsanordnung die Empfindlichkeit der alten Anordnung übertroffen werden würde, trog, die frühere Empfindlichkeit wurde nicht einmal erreicht. Dafür kann wohl nur der Umstand verantwortlich gemacht werden, dass beträchtliche Glasteile vom Chlor nicht im ständigen Strom durchflossen wurden, sondern hochevakuiert und dann mit Chlor gefüllt wurden; es wurde allerdings auch das Durchströmenlassen während einiger Tage versucht, ohne dass eine Besserung erzielt wurde, doch mag die Zeit zu kurz gewesen sein. Hingegen erwies sich eine mehrstündige intensive Belichtung des mit Chlor gefüllten Reaktionsgefässes im Einklang mit den Beobachtungen von Bodenstein und Dux als sehr nützlich und wurde deshalb immer angewendet. Im allgemeinen war ferner die Konstante um so grösser und weniger schwankend, je grösser, bei gleichem Chlordruck, der Partialdruck des Wasserstoffs war. Ein Beispiel einer solchen Versuchsreihe zeigt Tabelle 5. Die Konstante ($k_m = 70 \cdot 10^{-6}$) beträgt auch hier erst $^1/_5$ der bei der früheren Anordnung gefundenen Durchschnittswerte. Das Umsatzverhältnis bei einer halben Atmosphäre Chlordruck müsste **0·85 · 10⁴** betragen, während es für die Höchstwerte der Empfindlichkeit, ebenso wie bei Bodenstein und Dux, **1·10 · 10⁵** erreicht hatte.

Nicht immer waren die Schwankungen der Konstanten so gering, Tabelle 6 zeigt ein ausgesprochenes Minimum in der Mitte der Versuchsreihe.

Tabelle 7 veranschaulicht, dass am gelegentlichen Absinken der Konstante nicht etwa Verunreinigungen im Gefäss die Schuld tragen, da sich nach 15 Stunden keine Änderung zeigte.

Tabelle 5.

p_{H_2} beob.	$T_{abs.}$	$(p_{H_2})_{273°}$	$(p_{Cl_2})_{273°}$	$(\Delta x)_{273°}$	Δt	$k \cdot 10^6$
218·2	91·3	652·4	285·7	—	—	—
207·7	91·3	621·1	254·4	31·3	5	86·0
196·6	91·4	587·9	221·2	33·2	10	59·0
180·8	91·4	540·7	174·3	47·2	20	61·5
170·1	91·4	508·8	142·1	31·9	20	61·9
159·7	91·4	477·7	111·0	31·1	30	63·3
146·0	91·4	436·8	70·1	40·9	60	88·3

Tabelle 6.

p_{H_2} beob.	$T_{abs.}$	$(p_{H_2})_{273°}$	$(p_{Cl_2})_{273°}$	$(\Delta x)_{273°}$	Δt	$k \cdot 10^6$
208·7	91·5	622·7	264·3	—	—	—
196·7	91·4	587·5	228·4	35·9	5	119·4
184·0	91·4	549·6	190·5	37·9	10	87·5
173·0	91·4	516·7	157·6	32·9	20	49·3
160·3	91·4	478·8	119·7	37·9	30	59·7
148·9	91·4	444·7	85·6	34·1	40	84·5
138·3	91·4	413·1	54·0	31·6	60	114·2

Tabelle 7.

p_{H_2} beob.	$T_{abs.}$	$(p_{H_2})_{273°}$	$(p_{Cl_2})_{273°}$	$(\Delta x)_{273°}$	Δt	$k \cdot 10^6$
132·3	91·4	395·2	299·0	—	—	—
128·2	91·4	382·9	286·7	12·3	5	28·8
120·8	91·4	360·8	264·6	22·1	10	29·2
110·5	91·4	330·1	233·9	30·7	20	24·8
99·8	91·4	298·1	201·9	32·0	30	22·7
90·2	91·4	269·4	173·2	28·7	40	20·5
Dazwischen verliefen 15 Stunden ohne Belichtung.						
80·6	91·4	240·7	144·5	28·7	60	19·5
71·9	91·4	214·8	118·6	25·9	80	19·0
65·1	91·4	194·4	98·2	20·4	80	21·7

Schliesslich wurde das Chlor noch einer Reinigung über Goldchlorid unterworfen: die Chlorleitung wurde nach dem Goldröhrchen hin geöffnet und durch viele Stunden das Chlor bei etwa 170° über das Gold streichen gelassen. Nachher wurde die Chlorleitung abgeschmolzen, so dass das Goldchlorid nur noch mit der Leitung zum Gefäss in Verbindung stand, das ganze System auf Hochvakuum gebracht, das Goldchlorid erhitzt, bis bei etwa 200° der gewünschte Chlordruck erreicht war, und das Gefäss, wie immer, abgeschmolzen. Eine Versuchsreihe mit solchem Chlor zeigt Tabelle 8: der Absolut-

Tabelle 8.

p_{H_2} beob.	$T_{abs.}$	$(p_{H_2})_{273°}$	$(p_{Cl_2})_{273°}$	$(\Delta x)_{273°}$	Δt	$k \cdot 10^6$
143·2	91·4	427·7	281·6	—	—	—
142·0	91·4	424·1	278·0	3·6	2	23·0
135·1	91·4	403·5	257·4	20·6	10	28·7
126·4	91·4	377·5	231·4	26·0	15	29·1
113·1	91·4	337·8	191·7	39·7	30	29·9
Dazwischen 2 Stunden ohne Belichtung.						
100·8	91·4	301·1	155·0	36·7	45	27·5
82·0	91·4	245·0	98·9	56·1	120	30·4

wert der Konstanten ist eher kleiner, als bei dem der Bombe entnommenen Chlor.

Es war demnach auf gar keine Weise gelungen, die ursprüngliche Empfindlichkeit wieder völlig zu erreichen oder gar zu übertreffen. Sehr wahrscheinlich liegt die Schuld an Verunreinigungen, die an der Glaswand haften und durch Evakuieren nicht entfernt werden können, doch waren die Zerschlageventile aus Glas der einzige Ausweg, da ja Fetthähne von vornherein ausschieden, die Platinventile undicht und die Messingventile schädlich befunden worden waren. Jedenfalls zeigte die Abhängigkeit von undefinierbaren Verunreinigungen, dass die photochemische Chlorwasserstoffbildung für die eingangs erwähnte Indikatorrolle nicht brauchbar war.

Zusammenfassung.

I. Im Gegensatz zu der Mitteilung von Baly und Barker wurde festgestellt, dass strenge Proportionalität des Umsatzes mit der eingestrahlten Lichtmenge bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung besteht, die selbst dann noch gewahrt bleibt, wenn die eingestrahlte Intensität auf $^1/_{64}$ geschwächt wird.

II. Das Verhältnis der umgesetzten Moleküle zur absorbierten Quantenzahl wurde für ein bestimmtes Gemisch bei einer halben Atmosphäre Chlordruck zu $\mathbf{2{\cdot}54 \cdot 10^4}$ ermittelt und daraus für die empfindlichsten Gemische, die erhalten wurden, zu $\mathbf{1{\cdot}10 \cdot 10^5}$ berechnet.

III. Es gelang auf keine Weise, die Empfindlichkeit weiter zu steigern.

Vorliegende Arbeit wurde im Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Braune, für die bereitwillig zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts herzlichen Dank zu sagen.

Sehr vielen Dank schulden wir ferner Herrn Dipl.-Ing. Schuller vom Sauerstoffwerk Hannover, der uns jederzeit mit grosser Freundlichkeit flüssige Luft zur Verfügung stellte.

Berlin und Hannover, Juni 1925.

Über die Einwirkung kapillaraktiver Stoffe auf die Oberflächenspannung von Salzlösungen und deren Beziehung zur Ionenhydratation[1].

Von

Wolfgang Seith.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 5. 25.)

Einleitung.

Die Oberflächenspannung[2]) wässeriger Lösungen ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Diese haben gezeigt, dass die in Wasser löslichen Stoffe sich in zwei Klassen einteilen lassen. Die der ersten Klasse angehörenden, als kapillarinaktiv bezeichneten Körper vergrössern die Obflsp. des Wassers mit zunehmender Konzentration nur um kleine Beträge. Dagegen rufen die, der andern Klasse zugeteilten, kapillaraktiven[2]) Körper schon in geringer Konzentration bedeutende Erniedrigungen der Obflsp. hervor. Nur wenige Beobachtungen liegen jedoch darüber vor, welchen Einfluss die gleichzeitige Anwesenheit eines kapillarinaktiven und eines ka. Körpers in der Lösung ausübt.

Die ersten gelegentlichen Beobachtungen in dieser Richtung stammen von Traube[3]), der feststellte, dass die Obflsp. wässeriger Äthylalkohollösung durch gleichzeitige Anwesenheit von Salz erniedrigt wird. Später sind Untersuchungen über die Beeinflussung der Obflsp. wässeriger Lösungen ka. Körper durch Salzzusatz von Worly[4]) und von Berczeller[5]) veröffentlicht worden. Worly, der die Obflsp. in Kapillaren misst, setzt einer wässerigen Anilinlösung steigende Mengen von Kochsalz zu, wodurch eine starke Abnahme der Obflsp. hervorgerufen wird. Berczeller arbeitet mit dem Traubeschen Stalagmometer und unter-

---

[1]) Ein Teil der Abhandlung diente als Dissertation.

[2]) Im folgenden sind die Worte „Oberflächenspannung" und „kapillaraktiv" abgekürzt als „Obflsp." und „ka." geschrieben.

[3]) Ber. **20**, 2644 (1887).

[4]) Journ. Chem. Soc. **105**, 263 (1914).

[5]) Biochem. Zeitschr. **66**, 173 (1914).

sucht hauptsächlich wässerige Lösungen von Alkohol, Phenol und α-Naphtol, denen er wachsende Mengen konzentrierter Salzlösungen zusetzt und dadurch eine Steigerung der Tropfenzahl bewirkt. Berczeller führt in seiner Abhandlung nur die Tropfenzahlen an und schliesst von diesen auf die Obflsp.; er spricht die Vermutung aus, die Erniedrigung der Obflsp. könne mit der Hydratation des zugesetzten Salzes in Zusammenhang stehen.

Die Obflsp. von Lösungen, die gleichzeitig ein Salz und einen Alkohol enthalten, versuchte ich anfänglich in Kapillaren zu messen. Diese Methode wurde jedoch aufgegeben, da die Steighöhe solcher Lösungen sich als inkonstant erwies und zeitlichen Schwankungen unterlag. Dies lässt darauf schliessen, dass in der Oberfläche Konzentrationsänderungen vor sich gehen, oder dass sich der Randwinkel ändert. Um diese Fehlerquellen, mit denen auch die Messungen mit dem Stalagmometer behaftet sind, zu vermeiden, wurde bei den folgenden Messungen die von Stocker[1]) ausgearbeitete Methode der schwingenden Strahlen benutzt, die die Messung an frischen, zeitlich wohldefinierten Oberflächen erlaubt und vom Randwinkel vollkommen unabhängig ist[2]).

Methode und Apparatur.

Lässt man einen Flüssigkeitsstrahl aus einer engen elliptischen Öffnung ausfliessen, so führt seine Oberfläche stationäre Schwingungen um eine kreiszylindrische Gleichgewichtslage aus. Die dadurch entstehende Form der Strahloberfläche ist symmetrisch in bezug auf zwei zueinander senkrechte Ebenen, die sich in der Längsachse des Strahls schneiden und durch die grosse und kleine Achse der elliptischen Ausflussöffnung gelegt sind. Die Schnitte des Strahls durch die Symmetrieebenen weisen Einschnürungen und Ausbauchungen auf, welche die Knoten und Bäuche der Schwingung sind. Die Stellen, die in dem einen Schnitt als Bäuche erscheinen, stellen sich in dem dazu senkrechten als Knoten dar. Die Querschnitte des Strahls sind von der Ausflussöffnung je um eine halbe Wellenlänge weiterrückend Ellipsen, deren grosse Achsen abwechselnd senkrecht oder parallel zur grossen Achse der elliptischen Ausflussöffnung liegen.

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden mit dem von H. Stocker benutzten Apparat ausgeführt. Er besteht aus einem

[1]) Diss., Freiburg i. Br. 1914; Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 149 (1920); Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 5 (1916).

[2]) Einzelheiten über die Apparatur finden sich bei H. Stocker, Diss., Freiburg 1914 und W. Seith, Diss., Freiburg 1923.

0·8 cm weiten, rechtwinklig gebogenen Glasrohr, welches so aufgestellt ist, dass sein einer 110 cm langer Schenkel vertikal und der kürzere (40 cm) horizontal steht. Am oberen Ende des Rohres befindet sich ein kugelförmiges Sammelgefäss von 1 Liter Inhalt, das gegen das Rohr durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbar ist. Als Ausflussspitze[1]) diente ein kurzes Stück einer Thermometerkapillare von elliptischem Querschnitt, das an ein Stück eines weiten Glasrohrs angeschmolzen war. Die beiden Achsen der Ellipse messen 0·07054 cm und 0·0348 cm. Die Ausflussspitze war so an den horizontalen Schenkel des Glasrohres angeschmolzen, dass die kleine Achse der Ellipse der Ausflussöffnung und die Achse des ausfliessenden Strahles horizontal lagen.

Schwingende Strahlen zeigen, wenn nicht besonders geeignete Ausflussöffnungen verwendet werden, oft Unsymmetrien, oder sie verdrehen sich um ihre Längsachse. Stocker hat die verwendete Spitze aus einer grossen Anzahl ausgesucht und festgestellt, dass der ausfliessende Strahl seine Symmetrieebenen auf dem ganzen zur Messung benutzten Teile beibehält und keine Verdrehung erleidet.

Der hier beschriebene Apparat hat den Vorzug, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten nur mit Glas in Berührung kommen, das durch öfteres Ausspülen mit Chromsäurelösung und destilliertem Wasser leicht frei von Fett und Verunreinigungen gehalten werden kann.

Zum Messen der Wellenlänge benutzt man die Erscheinungen, die auftreten, wenn der Flüssigkeitsstrahl in ein Bündel parallelen Lichts gebracht wird, das in horizontaler Richtung und senkrecht zur Strahlachse einfällt. Das parallele Licht wird hergestellt, indem das Bild des glühenden Stiftes einer Nernstprojektionslampe auf einer Blende von 0·2 mm Durchmesser entworfen wird. Die Blende steht in der Brennebene eines Fernrohrobjektivs von 42·5 cm Brennweite und 5 cm freier Öffnung. Aus dem hier austretenden Strahlenbündel wird durch einen unmittelbar davorliegenden, horizontalen Spalt ein Streifen ausgeblendet, der nur wenig breiter ist als der dicht davor vorbeifliessende, durchsichtige Flüssigkeitsstrahl. Die Bäuche bewirken eine stigmatische Abbildung des leuchtenden Punktes, die aus vertikal stehenden Brennlinien besteht.

Da die Bäuche mit wachsender Entfernung von der Ausflussöffnung infolge der Dämpfung flacher werden, nimmt ihre Brennweite zu, und die Abstände der Brennlinien von der Strahlachse werden grösser. Die

[1]) Die Ausflussspitze hat mir Herr Studienrat Dr. H. Stocker in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Brennlinien der 3. bis 7. Welle, von der Ausflussöffnung an gezählt, die zur Messung benutzt werden, liegen praktisch in einer Ebene, die zur Strahlachse geneigt ist. Sie lassen sich daher auf einer Mattscheibe gleichzeitig scharf einstellen. Die Grösse des Winkels φ zwischen der Strahlachse und der Mattscheibe ist von der Dämpfung und dem Brechungsexponenten der Flüssigkeit abhängig.

Die Mattscheibe ist in einem Halter auf einem Teilkreis drehbar angebracht. Der Teilkreis steht auf einem stabilen Holzklotze mit drei Stellschrauben auf, mit deren Hilfe die Drehungsebene parallel der horizontalen Symmetrieebene gehalten wird. Der Klotz mit dem Plattenhalter lässt sich längs einer Schiene horizontal und senkrecht zur Strahlachse bewegen. Diese Anordnung erlaubt gleichzeitig mit dem Einstellen der Brennlinien auf der Mattscheibe, den Winkel φ auf 0·02° genau abzulesen.

Ersetzt man die Mattscheibe durch eine photographische Platte und belichtet durch einen Momentverschluss den Flüssigkeitsstrahl wie beschrieben mit parallelem Licht, so erhält man auf dieser das Schattenbild des Strahls und die Brennlinien abgebildet. Auf der entwickelten Platte werden dann die Abstände der Brennlinien mit einer von Fuess hergestellten, in 0·1 mm geteilten Glasskala mit einer Lupe abgelesen. Die zwischen der 3. und 7. Linie liegenden Abstände waren auf 0·02 mm konstant. Der Mittelwert der Abstände aus mehreren Messungen mit dem Kosinus des Winkels φ multipliziert, gibt uns die Wellenlänge der Schwingungen des Strahles.

Zur Bestimmung der Ausflussgeschwindigkeit wird die in einer gemessenen Zeit ausgeflossene Flüssigkeitsmasse durch Wägung bestimmt. Zu diesem Zwecke ist in die Bahn des Flüssigkeitsstrahls senkrecht zu seiner Richtung eine kreisrunde Zinkscheibe gebracht, die am Rande einen kleinen Einschnitt besitzt. Nur bei einer bestimmten Stellung derselben kann der Strahl durch den Einschnitt in einen dahinter angebrachten Kolben fliessen. Durch elektromagnetisches Auslösen eines Sperrhebels kann die Scheibe, von einer Feder getrieben, mit einem Ruck in diese Stellung gebracht werden, bei nochmaligem Auslösen des Hebels wird die Scheibe weiter gedreht und der Strahl abgeschnitten.

An der Wand des Sammelgefässes sind drei Marken im Abstande von je 0·5 cm übereinander angebracht; sie liegen etwa 120 cm über der Ausflussöffnung. Zu Beginn des Versuches wird das Sammelgefäss bis wenig über die oberste Marke mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Wenn dann beim Ausfliessen der Flüssigkeitsspiegel die

oberste Marke passiert, lässt man den Flüssigkeitsstrahl in den Kolben einfliessen, beim Passieren der mittleren Marke wird der Strahl photographiert und beim Passieren der 3. Marke wird dem Strahl der Weg in den Kolben wieder versperrt. Die Zeit (im Mittel 120 sec), während deren der Strahl in den Kolben fliesst, wird mit einer Stoppuhr gemessen. Da der Abstand der Marken klein ist gegenüber der Druckhöhe, so kann die auf diese Weise ermittelte mittlere Ausflussgeschwindigkeit gleich der Ausflussgeschwindigkeit im Augenblick des Passierens der mittleren Marke gesetzt werden.

Mit jeder Lösung wurde dieses Verfahren dreimal ausgeführt, so dass drei Aufnahmen für die Wellenlängenbestimmung und drei Werte für die Ausflussgeschwindigkeit gewonnen wurden. Nachdem die Flüssigkeit im Sammelgefäss wieder aufgefüllt ist, wird ein Mikroskop auf einer Schiene längs des Strahls bewegt, und die Querdimensionen der Knoten und Bäuche werden an einem Okularmikrometer abgelesen. Während dieser Messungen wird der Flüssigkeitsspiegel im Sammelgefäss durch wiederholtes Auffüllen zwischen den Marken gehalten. Dabei hat die geringe Änderung der Druckhöhe keinen messbaren Einfluss auf die Durchmesser.

Bei jeder Messung wurde die Temperatur der Flüssigkeit im Sammelgefäss an einem in 0·2° geteilten Thermometer abgelesen. Die Temperatur änderte sich während der Dauer des Versuches nicht.

Berechnung.

Aus den Werten für den grössten und kleinsten Durchmesser des Strahls r_{ma} und r_{mi} wurde nach Bohr[1]) die Amplitude $\frac{b}{a}$ und der mittlere Radius a berechnet:

$$\frac{b}{a} = \frac{r_{ma} - r_{mi}}{r_{ma} + r_{mi}} \tag{1}$$

$$a = \frac{1}{2}(r_{ma} + r_{mi})\left[1 - \frac{1}{6}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]. \tag{2}$$

Der Wert der Amplitude ändert sich annähernd linear längs des gemessenen Strahlstücks; zur weiteren Berechnung wurde der Mittelwert benutzt.

Nachdem die Dichte s der Flüssigkeit mit der Westphalschen Wage bestimmt ist, wird die Ausflussgeschwindigkeit

$$c = \frac{m}{s \cdot z} \cdot \frac{1}{a^2 \pi} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \tag{3}$$

[1]) Phil. Trans. A **209**, 294 (1909).

gefunden, wo m das Gewicht der während der Zeit z ausgeflossenen Flüssigkeit ist.

Zur Berechnung der Obflsp. diente die Formel von Bohr[1]), welche die Einflüsse der inneren Reibung und der Amplitude berücksichtigt:

$$\left.\begin{aligned} \alpha = \frac{(s+s')\cdot a^3k^2c^2\cdot J_2(iak)}{(3+a^2k^2)\,i\cdot a\cdot k\cdot J_2'(iak)}\cdot\left[1+2\left(\frac{2\mu}{sca^2k}\right)^{3/2}+3\left(\frac{2\mu}{sca^2k}\right)^2\right] \\ \cdot\left[1+\frac{37}{24}\cdot\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Es bedeutet: $\lambda =$ die Wellenlänge der Schwingung in cm; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$; $s' =$ die Dichte der umgebenden Luft; $\mu =$ die Viskosität der Flüssigkeit; $\alpha =$ die Obflsp. in $g \cdot sec^{-2}$.

Der Faktor, der den Einfluss der inneren Reibung darstellt, beträgt selbst für eine 3·45 norm. $MgSO_4$-Lösung, welche von allen die grösste Zähigkeit hatte, nur 1·0001 und wurde deshalb vernachlässigt. Der Wert von $\frac{J_2(iak)}{(3+a^2k^2)\cdot i\cdot a\cdot k\cdot J_2'(iak)}$ ist jeweils den Tabellen von Pedersen[2]) entnommen.

Sämtliche Werte der Obflsp. sind auf 18° C reduziert mittelst der Beziehung

$$\alpha_t = \alpha_{18}\,[1 - e\,(t - 18)]. \quad (5)$$

Der Temperaturkoeffizient der Obflsp. e hat für Wasser den Wert 0·0020. Dieser Wert wurde auch bei den Berechnungen, die sich auf Lösungen bezogen, stets benutzt, da er für diese im Bereiche meiner Messungen nur wenig von 0·0020 abweicht[3]) und die Versuchstemperaturen nahe bei 18° lagen. Die dadurch verursachten Fehler liegen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Eine Ausnahme bilden nur die Werte für $NaCl$-Lösungen mit Zusatz von Anilin; diese sind für 15° angegeben, da die Versuchstemperatur dieser Messungen zwischen 14·5° und 16·0° lagen.

Untersuchte Lösungen und Material.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf folgende Lösungen:

1. Lösungen von Methyl-, Äthyl-, iso-Propyl-, iso-Butyl-, iso-Amylalkohol und Anilin in reinem Wasser je in verschiedenen Konzentrationen. Ferner Lösungen der gleichen ka. Stoffe in 1·7 und 3·4 norm. $NaCl$-Lösungen.

---

1) Phil. Trans. A **209**, 294 (1909).

2) Phil. Trans. A **207**, 341 (1907).

3) Siehe Stocker, Diss., Freiburg i. B. 1914; Worly, Journ. Chem. Soc. **105**, 263 (1914).

2. Lösungen von Methyl-, Äthyl- und iso-Butylalkohol in 1·7 und 3·4 norm. $MgSO_4$-Lösungen.

3. Lösungen von iso-Butylalkohol in 2·0 und 3·0 norm. KCl-Lösungen.

4. Lösungen von Anilin in 1·0 und 2·0 norm. $LiCl$-Lösungen.

5. Lösungen von Äthylalkohol in 2·0 norm. $LiCl$-Lösungen.

6. Lösungen von iso-Butylalkohol in 2·0 norm. $MgCl_2$-Lösungen.

7. Lösungen von iso-Butylalkohol in 1·5 norm. $BaCl_2$-Lösungen.

8. Lösungen von Äthylalkohol in 2·2 und 4·5 norm. Harnstofflösungen.

Die Messungsergebnisse sind tabellarisch so zusammengefasst, dass die Lösungen eines aktiven Stoffes in reinem Wasser und seine Lösungen in den wässerigen Lösungen eines Salzes eine Gruppe bilden.

Die Lösungen wurden durch Lösen der gewogenen Mengen von Salz und aktivem Stoff zu einem Liter Lösung in geeichten Messkolben hergestellt. Wo es möglich war, wurden verdünntere Lösungen aus konzentrierteren durch Verdünnen in geeigneten Messkolben gewonnen.

Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid wurden nicht eingewogen; hier diente eine konzentrierte Lösung von bekanntem Gehalt als Ausgangsmaterial für die Versuchslösungen.

Salze und Alkohole waren reinste Präparate von E. Merck, Darmstadt. Anilin wurde unmittelbar vor den Versuchen mehrmals destilliert, bis ein fast farbloses Präparat vom konstanten Siedepunkt 184° überging.

Tabelle 1.

$\frac{b}{a}$	c	λ	α
0·1658	421·9	0·5445	72·56
0·1705	413·0	0·5551	72·48
0·1723	410·1	0·5501	72·55
0·1679	403·9	0·5436	72·45
0·1687	399·9	0·5430	72·40
0·1663	403·5	0·5451	72·47
0·1588	402·0	0·5430	72·55
0·1539	400·3	0·5414	72·42
0·1651	402·3	0·5432	72·37
0·1656	403·2	0·5462	72·53
0·1518	402·6	0·5392	72·40
0·1700	403·7	0·5419	72·70
0·1651	400·9	0·5431	72·32
0·1492	406·3	0·5487	72·43

Genauigkeit der Messung.

Die Genauigkeit der Messungsergebnisse lässt sich aus der Zusammenstellung der für die Obflsp. des reinen, destillierten Wassers gefundenen Werte beurteilen. Diese Messungen sind nicht unmittelbar nacheinander ausgeführt, sondern waren als Kontrollmessungen zwischen die einzelnen Messungsgruppen eingeschalten. In der vorangehenden Tabelle 1 sind die Amplitude der Schwingung, die Ausflussgeschwindigkeit (cm/sec), die Wellenlänge (cm) und die Obflsp. $g \cdot sec^{-2}$ angeführt.

Der Mittelwert der Messungsergebnisse für destilliertes Wasser ist 72·47 $g \cdot sec^{-2}$ bei einem mittleren Fehler der einzelnen Messung von 0·10 $g \cdot sec^{-2}$ (0·14 %)[1]. Dieser Wert stimmt mit den von Bohr und von Stocker gefundenen gut überein:

Bohr	72·35 ± 0·15
Stocker . . .	72·51 ± 0·14
Seith	72·47 ± 0·10.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Es bedeutet: η = Anzahl Grammäquivalente des ka. Stoffes in 1 Liter Lösung; n = Anzahl Grammäquivalente des Salzes in 1 Liter Lösung; α = die Obflsp. in $g \cdot sec^{-2}$.

In den folgenden Tabellen 2 bis 8 sind die Obflsp. sämtlicher untersuchten Lösungen so zusammengestellt, dass immer die Lösungen eines aktiven Stoffes in Wasser und in den wässerigen Lösungen eines Salzes zu einer Gruppe vereinigt sind. Die Art des Salzes steht über der Tabelle. In Kolumne I ist der zugesetzte aktive Körper angeführt, in II dessen Konzentration η, in III, IV und V stehen die Obflsp. der wässerigen Lösungen von aktivem Stoff und Salz, deren Salzkonzentrationen n am Kopfe der Kolumne vermerkt sind.

---

[1]) Berechnen wir für den Anfang und das Ende des von mir zur Messung benutzten Strahlstückes das Alter der Oberfläche aus der Ausflussgeschwindigkeit und den Abständen dieser Punkte von der Ausflussöffnung, so ergibt sich dieses zu 0·0033 sec und 0·0088 sec. Das mittlere Alter der Strahlenoberfläche ist also ungefähr 0·0060 sec, die Obflsp. nach unserer Messung 72·47 $g \cdot sec^{-2}$. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit den Beobachtungen von Hiss (Diss., Heidelberg 1915), der die Obflsp. von Wasser an frischen Oberflächen grösser findet als an gealterten; nach seinen Angaben müssten die Obflsp. bei einem Alter von 0·0033 sec 77·6 $g \cdot sec^{-2}$ und von 0·0088 sec 74·3 $g \cdot sec^{-2}$ betragen.

Resultate.

Die Resultate der Messungen werden an graphischen Darstellungen erläutert, in denen als Abszissen η und als Ordinaten α aufgetragen sind. Durch Verbindung der Endpunkte der Ordinaten, die sich auf Lösungen eines bestimmten Salzgehalts beziehen, entsteht, da drei Lösungen untersucht sind, ein System von drei Kurven, welche die Änderung der Obflsp. darstellen, wie sie der Zusatz steigender Mengen eines ka. Stoffes in reinem Wasser und den benutzten Salzlösungen hervorruft.

Tabelle 2. Natriumchlorid.

	η	α_1 $n = 0$	α_2 $n = 1{\cdot}710$	α_3 $n = 3{\cdot}421$
1. Methylalkohol . . .	0	72·48	75·28	79·34
$t = 18°$	0·1294	71·32		
	0·2498	70·24	72·23	73·17
	0·4995	68·42	68·82	69·95
	0·7492	66·47	66·92	67·55
	1·125	64·40		
2. Äthylalkohol	0	72·47	75·28	79·34
$t = 18°$	0·0544	71·15		
	0·1087	69·66	69·92	70·63
	0·2174	67·05	66·73	65·73
	0·4348	62·78	60·58	58·66
	0·6522	58·96		
3. iso-Propylalkohol . .	0	72·45	75·28	79·34
$t = 18°$	0·03328	70·13	70·30	69·95
	0·06656	67·36	67·16	66·33
	0·1331	64·17	60·45	58·74
	0·1997	61·58		
4. iso-Butylalkohol . .	0	72·55	75·28	79·34
$t = 18°$	0·01350	70·24	69·50	67·64
	0·02699	67·37	65·60	60·63
	0·05399	62·10	57·80	51·59
	0·0810	58·60		
	0·1080	55·48		
	0·2160	50·80		
5. iso-Amylalkohol . .	0	72·40	75·28	79·34
$t = 18°$	0·00227	71·02	71·31	71·62
	0·00567	68·57	67·14	63·23
	0·01135	64·30	61·36	52·65
	0·02269	58·28		
	0·04538	51·56		
6. Anilin	0	72·97	75·73	79·82
$t = 15°$	0·0250	71·57	71·47	71·07
	0·0500	69·52	66·79	62·00
	0·1000	64·33	56·79	51·26
	0·1500	58·78		
	0·2000	55·34		

Tabelle 3. Magnesiumsulfat.

	η	α_1 $n = 0$	α_2 $n = 1·725$	α_3 $n = 3·45$
7. Methylalkohol . . . $t = 18°$	0	72·42	74·62 [1]	76·44 [1]
	0·1249	71·32		
	0·1875	(70·78)	71·07	70·84
	0·2498	70·24		
	0·3750	(69·33)	68·02	67·11
	0·4995	68·42		
8. Äthylalkohol . . . . $t = 18°$	0	72·42	74·62	76·44
	0·1087	69·66	68·40	66·39
	0·2174	67·05	65·08	60·39
9. iso-Butylalkohol . . $t = 18°$	0	72·42	74·62	76·44
	0·00675	(71·33)	69·52	68·66
	0·01350	70·24	67·00	63·14

Tabelle 4. Kaliumchlorid.

	η	α_1 $n = 0$	α_2 $n = 2·000$	α_3 $n = 3·000$
10. iso-Butylalkohol . . $t = 18°$	0	72·55	75·13	77·34
	0·01350	70·24	70·73	71·08
	0·02699	67·37	65·54	64·44
	0·05399	62·10	58·79	55·94

Tabelle 5. Lithiumchlorid.

	η	α_1 $n = 0$	α_2 $n = 1·000$	α_3 $n = 2·000$
11. Anilin . . . . . . $t = 18°$	0	72·53	74·01	76·15
	0·0250	71·13	72·13	73·47
	0·0500	69·10	69·27	69·41
	0·1000	63·49	62·40	61·19
	0·2000	55·00		
12. Äthylalkohol . . . $t = 18°$	0	72·47		76·15
	0·2174	67·05		68·88
	0·4348	62·78		63·51

Tabelle 6. Magnesiumchlorid.

	η	α_1 $n = 0$	α_2 $n = 2·000$
13. iso-Butylalkol . . . $t = 18°$	0	72·55	75·67
	0·01350	70·24	71·41
	0·02699	67·37	66·98

[1] Die Werte sind aus H. Stocker, Diss., Freiburg 1914, entnommen. Die eingeklammerten Werte sind interpoliert.

Tabelle 7. Bariumchlorid.

	η	α_1 $n = 0$	α_2 $n = 1{\cdot}500$
14. iso-Butylalkohol . . $t = 18^\circ$	0	72·55	74·69
	0·0135	70·24	70·41
	0·02699	67·37	66·14

Tabelle 8. Harnstoff.

	η	α_1 $n = 0$	α_2 $n = 2{\cdot}235$	α_3 $n = 4{\cdot}470$
15. Äthylalkohol . . . $t = 18^\circ$	0	72·47	72·69	73·12
	0·1087	69·66	69·72	69·92
	0·2174	67·05	66·90	66·82
	0·4348	62·78	62·28	61·51

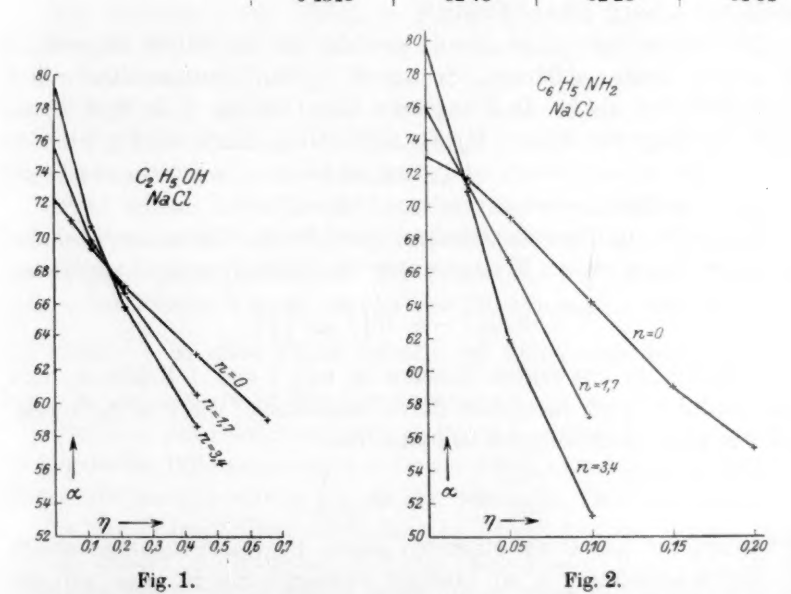


Fig. 1. Fig. 2.

Es sind hier nur die Kurven für die $NaCl—C_2H_5OH$- und die $NaCl—C_6H_5NH_2$-Gruppe als Beispiele wiedergegeben (Fig. 1 und 2); das Folgende gilt jedoch auch für die graphischen Darstellungen der übrigen Messungsergebnisse.

Aus den Zeichnungen geht hervor, dass die Obflsp. des Wassers und der wässerigen Salzlösungen durch Zusatz von ka. Stoffen erniedrigt wird. Die Erniedrigung, die durch eine bestimmte Konzentration des aktiven Stoffes hervorgerufen wird, ist in reinem Wasser am geringsten

und wird um so stärker, je grösser die gleichzeitige Salzkonzentration der Lösung wird. Bei allen hier untersuchten wässerigen Lösungen von Salz und ka. Stoffen schneiden sich die drei Kurven einer Gruppe innerhalb der Fehlergrenzen in einem Punkte. Daraus ist zu schliessen, dass alle möglichen α-η-Kurven innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalls durch diesen Punkt gehen.

Nennen wir die Konzentration des aktiven Stoffes, die dem Schnittpunkte der Kurven zugehört, η_x, so können wir die Erscheinung wie folgt beschreiben: „Ist die Konzentration des ka. Körpers einer Lösung von Salz und ka. Stoff kleiner als η_x, so bewirkt Vermehrung der Salzkonzentration Erhöhung der Obflsp.; ist die Konzentration des ka. Stoffes grösser als η_x, so wird die Obflsp. durch Vermehrung des Salzgehaltes erniedrigt. Bei der Konzentration η_x selbst ist die Obflsp. vom Salzgehalt der Lösung unabhängig.“

Die Grösse von η_x ist sowohl von der Art des Salzes als von der des aktiven Stoffes abhängig. So nimmt η_x für Lösungen, denen stets iso-Butylalkohol als ka. Stoff zugesetzt ist (Tabellen 2, 3, 4, 6, 7) mit der Reihenfolge der Salze: $MgCl_2$, KCl, $BaCl_2$, $NaCl$, $MgSO_4$ ab. Für die Lösungen eines Salzes ist η_x um so kleiner, je grösser die Anzahl der Kohlenstoffatome des zugesetzten Alkohols ist.

Anmerkung. Eine empirische Formel für die Obflsp. von Lösungen von ka. Stoffen in reinem Wasser wurde von Sziszkowsky[1]) angegeben:

$$\alpha = \alpha_0\left[1 - b \cdot \ln\left(1 + \frac{\eta}{A}\right)\right], \tag{6}$$

wo α_0 die Obflsp. des reinen Wassers ist und b und A Konstante sind. Diese Funktion wird dargestellt durch eine Kurve, die vom α_0 ausgeht und, wie aus ihrem Differentialquotienten

$$\frac{d\alpha}{d\eta} = -\alpha_0 \cdot b \frac{1}{A + \eta} \tag{7}$$

hervorgeht, für $\eta = 0$ am stärksten gegen die Abszissenachse abfällt, und mit wachsendem η an Steilheit verliert. Sie ist also auf dem ganzen Verlaufe konvex gegen die Abszissenachse. Die beobachteten Obflsp. wässeriger Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol lassen sich in dem ganzen untersuchten Bereiche gut durch die Funktion darstellen. Die Obflsp. der wässerigen Lösung von iso-Propyl-, iso-Butyl-, iso-Amylalkohol und Anilin liegen auf Kurven, die, solange η klein ist, konkav gegen die Abszissenachse sind, durch einen Wendepunkt gehen, und erst dann in Kurven übergehen, die der Gleichung von Sziszkowsky

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 385 (1918).

entsprechen. Ähnliche Beobachtungon finden sich in der Literatur. Freundlich[1]) weist darauf hin, dass die Obflsp. wässeriger Lösungen höhrer Fettsäuren bei geringer Konzentration höher liegen, als dies der Sziszkowskyschen Gleichung entspräche. Bei Donnan und Barker[2]) fällt die im Anfang stark konkave α-η-Kurve besonders auf. Dieselbe Erscheinung beschrieb G. Meyer bei Untersuchungen der Obflsp. von Alkaliamalgamen[3]).

Konzentration des aktiven Körpers in der Oberfläche.

Über die chemische Beschaffenheit der Oberfläche von Lösungen gibt uns die von Gibbs herrührende Gleichung Aufschluss:

$$u = -\frac{1}{RT} \cdot \gamma \frac{d\alpha}{d\gamma}. \tag{8}$$

Hier bedeutet α die Obflsp. in $g \cdot sec^{-2}$, γ die Konzentration des ka. Körpers im Innern der Lösung in Grammol im Kubikzentimeter, R die Gaskonstante in Erg, T die absolute Temperatur und u die Anzahl Grammol, um die 1 qcm der Oberfläche reicher an ka. Substanz ist, als der Innenkonzentration entspricht; u nennen wir die Anreicherung des ka. Stoffes in der Oberfläche.

Diese Grösse u wurde für Lösungen der verschiedenen Alkohole und des Anilins mit und ohne gleichzeitige Anwesenheit von Salz aus den Beobachtungen berechnet. Da durch alle ka. Körper sowohl die Obflsp. des reinen Wassers als die der Salzlösungen vermindert wird, und somit $\frac{d\alpha}{d\gamma}$ in allen Fällen negativ ist, findet stets eine Anreicherung des ka. Körpers in der Oberfläche statt.

Der Gang der Berechnung von u, bei der an Stelle des Differentialquotienten der Differenzenquotient zweier aufeinanderfolgender Beobachtungswerte benutzt wurde, ist aus der folgenden Tabelle 9 ersichtlich.

In den Überschriften der Kolumnen bedeutet γ die Konzentration des ka. Stoffes in Grammol in 1 ccm, also $\gamma = \eta \cdot 10^{-3}$; γ_m ist der Mittelwert von γ in dem jeweils betrachteten Intervall. Diese Rechnung wurde durchgeführt für die Lösungen von sämtlichen verwendeten Alkoholen in Wasser und $NaCl$-Lösungen, ferner von iso-Butylalkohol in KCl-Lösung, Anilin in $LiCl$-Lösung und Äthylalkohol in Harnstofflösung.

---

1) Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 86.

2) Proc. Roy. Soc. A **85**, 557, (1911).

3) G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 315 (1908).

Tabelle 9. iso-Butylalkohol-$NaCl$.

	$\gamma \cdot 10^5$	$-\Delta\gamma \cdot 10^5$	$\gamma_m \cdot 10^5$	α_1	$\Delta\alpha_1$	$-\frac{\Delta\alpha}{\Delta\gamma} \cdot 10^{-5}$	$-\gamma_m \cdot \frac{\Delta\alpha}{\Delta\gamma}$	$u \cdot 10^{10}$
$n = 0$	0.000	1.350	0.675	72.5	2.3	1.705	1.15	0.478
	1.350	1.349	2.0245	70.2	2.8	2.07	4.20	1.740
	2.699	2.700	4.049	67.4	5.3	1.962	7.94	3.29
	5.399	5.40	8.10	62.1	7.6	1.409	11.42	4.73
	10.80			55.5				
				α_2	$\Delta\alpha_2$			
$n = 1.710$	0.000	1.350	0.675	75.3	5.8	4.30	2.90	1.20
	1.350	1.349	2.0245	69.5	3.9	2.90	5.87	2.43
	2.699	2.700	4.049	65.6	7.8	2.89	11.69	4.84
	5.399			57.8				
				α_3	$\Delta\alpha_3$			
$n = 3.421$	0.000	1.350	0.675	79.3	11.7	8.76	5.85	2.42
	1.350	1.349	2.0245	67.6	7.0	5.20	10.05	4.35
	2.699	2.700	4.049	60.6	9.0	3.33	13.45	5.56
	5.399			51.6				

Tabelle 10. Natriumchlorid.

	$\gamma_m \cdot 10^5$	$n = 0$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 1.71$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 3.42$ $u \cdot 10^{10}$
1. CH_3OH	6.245	0.242		
	12.49		0.634	1.28
	18.735	0.670		
	37.465	1.125	2.10	2.00
	62.435	2.01	1.96	2.48
	93.71	2.13		
2. C_2H_5OH	5.435	0.580	1.116	1.795
	16.30	1.616	1.985	3.045
	32.6	2.68	3.80	4.35
	54.35	3.94		
3. C_3H_7OH	1.664	0.482	1.03	1.94
	4.992	1.72	1.95	2.24
	9.983	1.99	4.12	4.62
	16.64	2.68		
4. C_4H_9OH	0.675	0.478	1.20	2.42
	2.0245	1.740	2.43	4.35
	4.049	3.30	4.83	5.56
	8.10	4.73		
5. $C_5H_{11}OH$	0.1135	0.3105	0.788	1.18
	0.397	1.212	2.134	3.48
	0.851	2.675	3.61	7.36
	1.702	3.73		
	3.403	4.16		
6. $C_6H_5NH_2$	1.25	0.290	0.870	1.80
	3.75	1.305	2.92	5.66
	7.50	3.23	6.21	6.65
	12.5	5.69		
	17.5	5.07		

Tabelle 11. Kaliumchlorid.

	$\gamma_m \cdot 10^5$	$n = 0$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 2{\cdot}00$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 3{\cdot}00$ $u \cdot 10^{10}$
10. C_4H_9OH	0·675	0·478	0·911	1·19
	2·0245	1·740	3·52	4·48
	4·049	3·30	4·04	5·30

Tabelle 12. Lithiumchlorid.

	$\gamma_m \cdot 10^5$	$n = 0$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 1{\cdot}00$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 2{\cdot}00$ $u \cdot 10^{10}$
11. $C_6H_5NH_2$	1·25	0·290	0·3935	0·559
	3·75	1·305	1·802	2·55
	7·50	3·23	4·29	5·10

Tabelle 13. Harnstoff.

	$\gamma_m \cdot 10^5$	$n = 0$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 2{\cdot}235$ $u \cdot 10^{10}$	$n = 4{\cdot}47$ $u \cdot 10^{10}$
15. C_2H_5OH	5·435	0·580	0·621	0·703
	16·30	1·616	1·740	1·798
	32·6	2·680	2·860	3·412

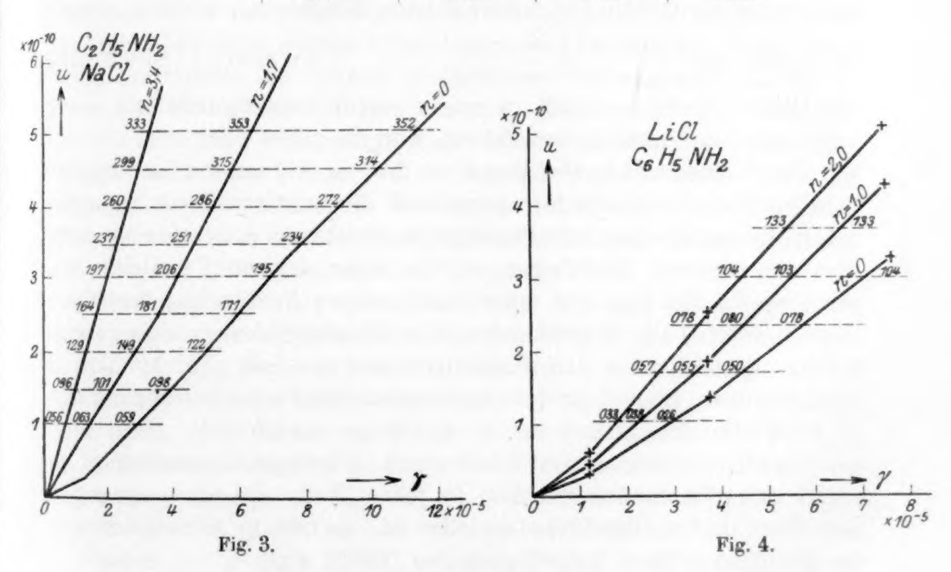


Fig. 3. Fig. 4.

Stellt man die in den Tabellen 10—13 enthaltenen Werte von u als Funktionen von γ_m graphisch dar, so erhält man Systeme von je drei Kurven, wie sie in Fig. 3 und 4 für Lösungen von $NaCl$ und

LiCl mit Zusatz von $C_6H_5NH_2$ als Beispiele wiedergegeben sind. Die drei in einem Felde gezeichneten Kurven entsprechen den Lösungen eines ka. Stoffes in reinem Wasser und in zwei verschieden konzentrierten Lösungen eines Salzes. Die Salzkonzentrationen sind an den Enden der Kurven angeschrieben.

Legt man durch eine solche Kurvengruppe eine Parallele zur Abszissenachse (u = const.), so werden die drei Kurven in Punkten geschnitten, welche drei Lösungen zugehören, in deren Oberfläche die Anreicherung des ka. Stoffes den nämlichen Betrag besitzt. Die Abszissen dieser Schnittpunkte, die uns den Gehalt der Lösungen an aktiver Substanz angeben, seien γ_1, γ_2 und γ_3. An den α-η-Kurven, die für alle untersuchten Lösungen wie Fig. 1 und 2 in grossem Massstabe auf Koordinatenpapier gezeichnet waren, wurden die Obflsp. α_1, α_2 und α_3 abgelesen, die den besprochenen Lösungen mit den Konzentrationen γ_1, γ_2 und γ_3 zukommen.

Die Obflsp. des Wassers und der beiden Salzlösungen ohne Zusatz von oberflächenaktiver Substanz seien α_0, α_0' und α_0''. Die Grössen $\alpha_0 - \alpha_1$, $\alpha_0' - \alpha_2$ und $\alpha_0'' - \alpha_3$ sind dann die durch den jeweiligen Zusatz des aktiven Körpers hervorgerufene Erniedrigung der Obflsp. Wir bezeichnen die Obflsp. des reinen aktiven Körpers mit α_c und nennen die Ausdrücke: $\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0 - \alpha_c}$, $\frac{\alpha_0' - \alpha_2}{\alpha_0' - \alpha_c}$, $\frac{\alpha_0'' - \alpha_3}{\alpha_0'' - \alpha_c}$ die relative Erniedrigung der Obflsp., welche eintritt, wenn in einem Kubikzentimeter Lösung γ_1, γ_2 oder γ_3 Grammol des aktiven Körpers gelöst sind.

Durch jede gezeichnete Gruppe von drei γ-u-Kurven wurden mehrere Parallele zur Abszissenachse gelegt und die relativen Erniedrigungen neben die zugehörigen Schnittpunkte geschrieben[1]). Hierbei zeigt sich, dass die relativen Erniedrigungen, die einer solchen Parallelen angehören, für die also u = const., mit grosser Annäherung denselben Wert besitzen. Die Abweichungen vom Mittelwert lassen eine gesetzmässige Beziehung zu den Konzentrationen von Salz oder ka. Körper nicht erkennen; sie sind durch die unvermeidlichen Versuchsfehler bedingt.

Diese Beziehung lässt sich in dem Satze ausdrücken: „Setzt man zu Wasser oder wässerigen Salzlösungen beliebiger Konzentration je soviel eines ka. Stoffes zu, dass in jedem Falle die Anreicherung u desselben in der Oberfläche dieselbe ist, so tritt in allen Lösungen die nämliche relative Erniedrigung der Obflsp. ein."

[1]) Wegen des beschränkten Raumes wurde in Fig. 3 und 4 bei den relativen Erniedrigungen der Obflsp. nur die hinter dem Komma folgenden Dezimalen eingetragen, anstatt 124 ist zu lesen 0·124, anstatt 082 0·082 usw.

Oberflächenspannung und Ionenhydratation.

Im folgenden soll untersucht werden, ob eine Beziehung besteht zwischen den Erniedrigungen der Obflsp., die ein ka. Stoff in reinem Wasser und derjenigen die er in Salzlösungen hervorruft. Zu diesem Zwecke betrachten wir eine wässerige Lösung I eines Salzes, der ein ka. Körper zugesetzt ist, und wir setzen voraus, dass 1. in der Lösung keine chemische Reaktion zwischen Salz und ka. Stoff stattfindet, 2. das Salz in der ka. Substanz unlöslich ist und 3. die Anwesenheit des Salzes in der Lösung die Anreicherung des ka. Körpers in der Oberfläche nicht beeinflusst. Die betrachtete Lösung I enthalte in 1 ccm g Grammol eines Salzes und γ_1 Grammol eines ka. Körpers. Eine zweite wässerige Lösung II enthalte in 1 ccm lediglich γ_2 Grammol des ka. Stoffes, dagegen kein Salz. Die Werte von γ_1 und γ_2 seien so gewählt, dass beide Lösungen die nämliche relative Erniedrigung der Obflsp. zeigen und somit, wie oben ausgeführt, beiden Lösungen dieselbe Anreicherung des ka. Stoffes in der Oberfläche zukommt. Es ist dann, wie aus den Beobachtungen hervorgeht, die reinwässerige Lösung reicher an ka. Substanz als die Salzlösung oder $\gamma_2 > \gamma_1$. In Lösungen ka. Körper besteht ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration im Innern und der Anreicherung an der Oberfläche. Da die beiden betrachteten Lösungen gleiche Anreicherung des ka. Körpers in der Oberfläche aufweisen, so müssen auch deren Innenkonzentrationen in bezug auf den aktiven Körper einander gleich sein. Um diese geforderte Gleichheit herzustellen, nehmen wir an, dass die in der Salzlösung I enthaltene Menge von γ_1 Grammol des ka. Stoffes nicht das ganze in 1 ccm vorhandene Wasser als Lösungsmittel zur Verfügung habe, sondern dass ein Teil desselben an die Ionen des Salzes gebunden und dadurch unfähig sei, den ka. Körper zu lösen.

Bezeichnen wir das spez. Gewicht der Lösung I mit s_1, die Molekulargewichte von aktivem Stoff, Salz und Wasser der Reihe nach mit M_a, M_s und M_w, dann enthalten 1 ccm oder s_1 g der Lösung I $g \cdot M_s$ g Salz und $\gamma_1 \cdot M_a$ g ka. Stoff, welche in $s_1 - g \cdot M_s - \gamma_1 \cdot M_a = w$ g Wasser gelöst sind. Von diesen w g Wasser seien H' Grammol oder $H' \cdot M_w$ g als Hydratationswasser an die Ionen des Salzes gebunden, während der Rest von $s_1 - g \cdot M_s - \gamma_1 \cdot M_a - H' \cdot M_w$ g den γ_1 Grammol des ka. Stoffes als Lösungsmittel dient, so dass das Gewicht der Lösung des ka. Stoffes in Wasser $s_1 - g \cdot M_s - H' \cdot M_w$ g beträgt. Das spez. Gewicht dieser Lösung, das mit dem der Lösung II übereinstimmt, ist s_2; daraus folgt das Volumen von $\frac{s_1 - g \cdot M_s - H' \cdot M_w}{s_2}$ und eine Volumenkonzentration

von $\frac{\gamma_1 \cdot s_2}{s_1 - g \cdot M_s - H' \cdot M_w}$. Diese Konzentration der Lösung muss nach unserer Voraussetzung gleich γ_2 sein. Es gilt demnach die Beziehung:

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_1 \cdot s_2}{s_1 - g \cdot M_s - H' \cdot M_w}, \tag{9}$$

welche für H' den Wert liefert:

$$H' = \frac{s_1 - g \cdot M_s - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot s_2}{M_w}. \tag{10}$$

Haben wir es mit einem binären Elektrolyten zu tun, dessen Dissoziationsgrad nach Arrhenius δ ist, so haben wir $g \cdot \delta$ Ionenpaare, und an jedes Ionenpaar sind

$$H = \frac{s_1 - g \cdot M_s - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot s_2}{g \cdot \delta \cdot M_w} \tag{11}$$

Grammol Hydrationswasser gebunden.

Die Dissoziationsgrade sind in Lösungen, die einen ka. Stoff enthalten, kleiner als in reinwässerigen Salzlösungen gleicher Konzentration[1]. Da sich in der Literatur Angaben, die sich auf die besprochenen Konzentrationsintervalle beziehen, nicht fanden, wurden die Dissoziationsgrade durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt, unter der Annahme, dass die Ionenbeweglichkeit bei unendlicher Verdünnung durch den geringen Zusatz von ka. Stoff nicht wesentlich beeinflusst wird.

An der Salzlösung I ist die relative Erniedrigung der Obflsp. $\frac{\alpha_0' - \alpha_2}{\alpha_0' - \alpha_c}$ beobachtet, und mit der Hilfe Beziehung

$$\frac{\alpha_0' - \alpha_2}{\alpha_0' - \alpha_c} = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0 - \alpha_c} \tag{12}$$

die Obflsp. α_1 einer reinwässerigen Lösung II des ka. Stoffes, welche die nämliche relative Erniedrigung der Obflsp. besitzt wie I, berechnet. Für den so gefundenen Wert von α_1 wird — auf den α-η-Kurven der reinwässerigen Lösungen der ka. Stoffe, die hier nicht wiedergegeben werden konnten, — die zugehörige Konzentration γ_2 abgelesen. Setzt man diesen Wert von γ_2 in Gleichung (11) ein, so erhält man die Anzahl Grammol Wasser H, die in der Lösung an ein Ionenpaar des Salzes gebunden sind. Die so erhaltenen Werte von H sind in den Tabellen 14—20 zusammengestellt, deren Kolumnen der Reihe nach enthalten: 1. den ka. Stoff, 2. die Konzentration des Salzes in Gramm-

[1] Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 487 (1892).

äquivalent im Liter ($g \cdot 10^3 = n$), 3. die Konzentration des ka. Stoffes in Grammol im Liter ($\gamma_1 \cdot 10^3 = \eta$), 4. die relative Erniedrigung der Obflsp., 5. die Konzentration $\gamma_2 \cdot 10^3$ in Grammol im Liter, 6. den Dissoziationsgrad δ, 7. den Wert von H, 8. die Abweichung eines jeden Wertes vom Mittelwert der Messungsgruppe, der jeweils neben der letzten Zeile der Tabelle steht.

Die Abweichungen der in jeder der Tabellen 14 bis 20 zusammengestellten Werte von H vom Mittelwert sind nicht grösser, als sie durch die Beobachtungsfehler bedingt sind. Eine Beziehung zwischen den Abweichungen vom Mittelwert und g oder γ_1 ist nicht erkennbar. Lösungen eines Salzes und eines ka. Stoffes führen demnach unabhängig von der jeweiligen Konzentration der beiden Agentien, stets zu dem nämlichen Wert von H.

Tabelle 14. Natriumchlorid.

	$g \cdot 10^3 = n$	$\gamma_1 \cdot 10^3 = \eta$	rel.	$\gamma_2 \cdot 10^3$	$H' \cdot M_w$	δ	H		
1. Methylalkohol .	1·71	0·2498	0·0595	0·36	0·271	0·61	14·5		− 2·2
$\alpha_c = 23·2$	1·71	0·4995	0·125	0·78	0·322	0·59	17·7		+ 1·0
	1·71	0·7492	0·161	1·08	0·270	0·57	15·4		− 1·3
	3·42	0·2498	0·109	0·67	0·554	0·48	18·7		+ 2·0
	3·42	0·4995	0·166	1·15	0·493	0·47	17·0		+ 0·3
	3·42	0·7492	0·208	(1·65)	0·485	0·46	17·0	16·72	+ 0·3
2. Äthylalkohol . .	1·71	0·1087	0·1014	0·21	0·422	0·60	22·8		+ 2·5
$\alpha_c = 22·1$	1·71	0·2174	0·162	0·36	0·362	0·59	19·9		− 0·4
	1·71	0·4348	0·276	0·70	0·352	0·58	19·7		− 0·6
	3·42	0·1087	0·152	0·33	0·599	0·48	20·3		± 0
	3·42	0·2174	0·238	0·57	0·547	0·47	18·9	20·32	− 1·4
3. iso-Propylalkohol	1·71	0·0333	0·0923	0·064	0·446	0·61	23·8		+ 1·0
$\alpha_c = 21·1$	1·71	0·0666	0·149	0·118	0·401	0·60	21·8		− 1·0
	3·42	0·0333	0·160	0·132	0·678	0·47	23·4		+ 0·6
	3·42	0·0666	0·224	(0·230)	0·639	0·47	22·2	22·80	− 0·6
4. iso-Butylalkohol	1·71	0·0135	0·110	0·029	0·467	0·615	24·6		+ 1·7
$\alpha_c = 22·6$	1·71	0·0270	0·184	0·048	0·399	0·61	21·3		− 1·6
	1·71	0·0540	0·331	0·103	0·442	0·60	23·9		+ 1·0
	3·42	0·0135	0·206	0·053	0·674	0·49	22·4		− 0·5
	3·42	0·0270	0·330	0·102	0·665	0·49	22·1	22·86	− 0·8
5. iso-Amylalkohol	1·71	0·00567	0·1560	0·011	0·451	0·61	24·0		+ 1·0
$\alpha_c = 23·5$	1·71	0·01135	0·268	0·021	0·425	0·61	22·6		− 0·4
	3·42	0·00227	0·137	0·0096	0·693	0·49	22·9		− 0·1
	3·42	0·00567	0·289	0·023	0·682	0·49	22·6	23·03	− 0·4
6. Anilin	1·71	0·0250	0·134	0·052	0·487	0·61	25·9		+ 2·8
$\alpha_c = 44·3$	1·71	0·0500	0·287	0·095	0·443	0·60	24·0		+ 0·9
	1·71	0·1000	0·602	0·194	0·454	0·60	24·6		+ 1·5
	3·42	0·0250	0·245	0·083	0·634	0·49	21·0		− 2·1
	3·42	0·0500	0·502	0·154	0·621	0·48	21·0		− 2·1
	3·42	0·1000	0·804	(0·285)	0·597	0·47	21·9	23·07	− 1·2

Tabelle 15. Magnesiumsulfat.

	$g \cdot 10^3$ $= n$	$\gamma_1 \cdot 10^3$ $= \eta$	rel.	$\gamma_2 \cdot 10^3$	$H' \cdot M_w$	δ	H		
7. Methylalkohol . $\alpha_c = 23{\cdot}2$	1·725	0·1875	0·0681	0·40	0·521	0·143	117·4		+ 0·3
	1·725	0·3750	0·128	0·81	0·525	0·139	121·9		− 4·2
	3·45	0·1875	0·105	0·64	0·685	0·098	112·7		+ 5·0
	3·45	0·3750	0·174	1·24	0·674	0·092	118·6	117·7	− 0·9
8. Äthylalkohol . . $\alpha_c = 22{\cdot}1$	1·725	0·1087	0·118	0·25	0·558	0·142	126·6		− 9·0
	1·725	0·2174	0·181	0·42	0·530	0·139	110·0		+ 7·6
	3·45	0·1087	0·184	0·42	0·721	0·098	118·6		− 1·0
	3·45	0·2174	0·295	0·74	0·686	0·096	115·2	117·60	+ 2·4
9. iso-Butylalkohol $\alpha_c = 22{\cdot}6$	1·725	0·0135	0·146	0·038	0·734	0·150	130·4		− 5·9
	3·45	0·0675	0·143	0·036	0·639	0·103	124·0		+ 0·5
	3·45	0·0135	0·238	0·061	0·761	0·103	119·0	124·5	+ 5·5

Tabelle 16. Kaliumchlorid.

	$g \cdot 10^3$ $= n$	$\gamma_1 \cdot 10^3$ $= \eta$	rel.	$\gamma_2 \cdot 10^3$	$H' \cdot M_w$	δ	H		
10. iso-Butylalkohol $\alpha_c = 22{\cdot}6$	2·00	0·0135	0·0839	0·023	0·352	0·71	13·8		0
	2·00	0·0270	0·183	0·046	0·357	0·71	13·9		− 0·1
	2·00	0·0540	0·321	0·095	0·372	0·71	14·5		− 0·8
	3·00	0·0135	0·115	0·032	0·486	0·68	13·3		+ 0·4
	3·00	0·0270	0·236	0·063	0·480	0·68	13·1		+ 0·7
	3·00	0·0540	0·391	0·136	0·511	0·68	14·0	13·77	− 0·3

Tabelle 17. Lithiumchlorid.

	$g \cdot 10^3$ $= n$	$\gamma_1 \cdot 10^3$ $= \eta$	rel.	$\gamma_2 \cdot 10^3$	$H' \cdot M_w$	δ	H		
11. Anilin . . . . $\alpha_c = 43{\cdot}8$	1·00	0·025	0·0635	0·030	0·147	0·62	13·1		+ 1·6
	1·00	0·050	0·157	0·061	0·161	0·61	14·5		+ 0·2
	1·00	0·100	0·391	0·123	0·169	0·61	15·3		− 0·6
	2·00	0·025	0·0836	0·037	0·285	0·52	15·1		− 0·4
	2·00	0·050	0·208	0·075	0·295	0·52	15·7		− 1·0
	2·00	0·100	0·464	0·144	0·268	0·51	14·5	14·70	+ 0·2
12. Äthylalkohol $\alpha_c = 22{\cdot}1$	2·00	0·2174	0·135	0·28	0·181	0·52	9·6		− 0·3
	2·00	0·4348	0·233	0·55	0·164	0·50	9·0	9·3	+ 0·3

Tabelle 18. Magnesiumchlorid.

	$g \cdot 10^3$ $= n$	$\gamma_1 \cdot 10^3$ $= \eta$	rel.	$\gamma_2 \cdot 10^3$	$H' \cdot M_w$	δ	H		
13. iso-Butylalkohol $\alpha_c = 22{\cdot}6$	2·00	0·0135	0·0797	0·022	0·367	0·47	21·6		+ 0·8
	2·00	0·0270	0·161	0·042	0·338	0·47	20·0	20·8	− 0·8

Tabelle 19. Bariumchlorid.

	$g\ 10^3$ $= n$	$\gamma_1 \cdot 10^3$ $= \eta$	rel.	$\gamma_2 \cdot 10^3$	$H' \cdot M_w$	ϑ	H		
14. iso-Butylalkohol	1·50	0·0135	0·0825	0·022	0·363	0·54	24·9		+ 0.4
$\alpha_c = 22{\cdot}6$	1·50	0·0270	0·165	0·043	0·350	0·54	24·0	24·45	– 0·5

Tabelle 20. Harnstoff.

	$g \cdot 10^3$ $= n$	$\gamma_1 \cdot 10^3$ $= \eta$	rel.	$\gamma_2 \cdot 10^3$	$H' \cdot M_w$
15. Äthylalkohol .	2·23	0·1087	0·0593	0·116	– 0·030
$\alpha_c = 22{\cdot}1$	2·23	0·2174	0·115	0·237	– 0·014
	2·23	0·4348	0·206	0·480	– 0·004
	4·47	0·1087	0·063	0·127	– 0·018
	4·47	0·2174	0·124	0·260	– 0·022
	4·47	0·4348	0·228	0·538	+ 0·003

Anmerkung. Die Werte von α_c sind aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth und Freundlich, Kapillarchemie, entnommen.

Wenden wir uns den $NaCl$-Lösungen zu (Tabelle 14), die mit Zusatz von CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$ und $C_6H_5NH_2$ untersucht sind, so erkennen wir, dass bei Verwendung von C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$ und $C_6H_5NH_2$ stets derselbe Wert 23 für erhalten wird, während CH_3OH und C_2H_5OH wesentlich kleinere Werte 16 und 20 liefern. Dies Verhalten geht, wie die folgende Tabelle 21 zeigt, parallel mit der Löslichkeit des Salzes in dem zugesetzten ka. Körper. Ist keine Löslichkeit vorhanden, so ist der Wert von H von der Art des ka. Stoffes unabhängig; während Löslichkeit des Salzes im ka. Stoff zu Werten führt, die mit dem Grade der Löslichkeit variieren und kleiner sind als die zuerst genannten.

Tabelle 21.

Löslichkeit von $NaCl$ in		Mittelwert von H
CH_3OH	1·4 p. c.	16·72
C_2H_5OH	0·065 p. c.	20·32
C_3H_7OH	Spuren	22·80
C_4H_9OH	unlöslich	22·86
$C_5H_{11}OH$	unlöslich	23·03
C_6H_5OH	unlöslich	23·07

Mit diesem Ergebnis stehen die Untersuchungen an $MgSO_4$- und $LiCl$-Lösungen in Einklang. $MgSO_4$ ist in den zugesetzten ka. Stoffen

unlöslich, und die Werte von H stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tabelle 15), während $LiCl$, das in Äthylalkohol und Anilin verschiedene Löslichkeiten besitzt, verschieden grosse Werte von H liefert (Tabelle 17), wobei der grösseren der beiden Löslichkeiten der kleinere H-Wert entspricht.

Tabelle 22.

Löslichkeit von $LiCH$ in		Mittelwert von H
C_2H_5OH	2·5 p. c.	9·3
$C_6H_5NH_2$	0·15 p. c.	14·7

Die Tatsache, dass H im Falle der Unlöslichkeit des Salzes im zugesetzten ka. Stoff einen konstanten von den Konzentrationen von Salz und ka. Stoff unabhängigen Wert hat, lässt uns die S. 273 entwickelte Hypothese, die H als die an ein Ionenpaar des gelösten Salzes gebundene Anzahl Grammol Hydratationswasser ansieht, als zulässig erscheinen.

Verallgemeinern wir nun die dargelegte Auffassung auf alle an Salzlösungen gemachten Beobachtungen, so lassen sich diese in zwei Reihen einteilen. Der ersten Reihe liegen solche Lösungen zugrunde, deren Salz im zugesetzten ka. Stoff unlöslich ist. Dahin gehören:

$NaCl$ mit C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$, $C_6H_5NH_2$,
$MgSO_4$ mit CH_3OH, C_2H_5OH, C_4H_9OH,
KCl mit C_4H_9OH und
$BaCl_2$ mit C_4H_9OH.

Aus diesen ergibt sich die Hydratation der Ionen eines Äquivalents für:

	Grammol H_2O
KCl	14
$NaCl$	23
$^1/_2\, BaCl_2$	24
$^1/_2\, MgSO_4$	119

Die zweite Reihe bilden Lösungen deren Salz im ka. Stoff löslich ist. Dahin gehören:

$NaCl$ mit CH_3OH und C_2H_5OH,
$LiCl$ mit C_2H_5OH und $C_6H_5NH_2$,
$MgCl_2$ mit C_4H_9OH (Löslichkeit 9 p. c.).

Diese zweite Reihe von H-Werten entspricht nach unserer Auffassung nicht den Hydratationszahlen, sondern sie sind kleiner als diese. Eine Erklärung ist möglicherweise darin zu suchen, dass in diesem Falle das Salz auch ka. Substanz als Solvat bindet und diese so am kapillaraktiven Wirken verhindert. Wir führen die Rechnung dann mit einem zu grossen γ_1 aus und nach Gleichung (11) erhalten wir einen zu kleinen Wert für H.

Die Auffassung, welche die beschriebenen Erscheinungen auf die Hydratation der Ionen zurückführt, findet eine Stütze an einer weiteren Reihe von Beobachtungen an Harnstofflösungen. Wenden wir die auf S. 274 entwickelte Hypothese auf die Lösung eines Nichtelektrolyten an, indem wir einen ka. Stoff zusetzen, in welchem dieser nicht löslich ist, so muss, da kein Hydratationswasser gebunden wird, Gleichung (10) in die Form übergehen:

$$H'M_w = s_1 - g \cdot M_s - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot s_2 = 0 \qquad (13)$$

(M_s ist hier das Molekulargewicht des Nichtelektrolyten.) Für Harnstofflösungen mit Zusatz von Äthylalkohol ergab sich für $H'M_w$ im Mittel $-0{\cdot}014$ anstatt 0.00 (Tabelle 20). Die Abweichung von dem erwarteten Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen, sie entspricht einem Fehler in der Messung der Obflsp. von weniger als 0·1 g sec^{-2}. Demnach ist in der Harnstofflösung kein Wasser unfähig gemacht Alkohol zu lösen.

Wie aus den zusammenfassenden Arbeiten von Dhar[1]), Drucker[2]) und Fricke[3]) ersichtlich ist, ergeben sich für die Hydratationszahlen der Ionen, je nach der benutzten Methode, sehr verschiedene Werte. Die Reihenfolge der Kationen nach der Grösse ihrer Hydratationszahl geordnet, ist jedoch immer dieselbe:

$$NH_4 < K < Na < Li < Ba < Mg.$$

In dieser Reihe lassen sich auch die hier beschriebenen Ergebnisse, die an den Chloriden von Kalium, Natrium und Baryum gewonnen sind, einordnen.

Ein weiteres Argument für die Zulässigkeit unserer Anschauung bildet die zahlenmässige Übereinstimmung unserer Resultate mit denen, welche von verschiedenen Forschern aus der Verminderung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Wasser durch Zusatz von Salz dadurch abgeleitet wurde, dass man dem Salz die Fähigkeit zuschrieb Wasser so zu binden, dass es zur Lösung von Nichtelektrolyten un-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 57 (1914).
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 79 (1914).
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 161 (1922).

fähig wird. Die folgende Tabelle 23 ist nach einer Tabelle[1]) angefertigt, die sich in der zusammenfassenden Abhandlung von Armstrong[2]) findet. Die dort angegebenen Werte der von 1 Grammol Salz gebundene Anzahl Grammol Wasser sind hier durch den Dissoziationsgrad dividiert, um die Hydratationszahl von einem g-Ionenpaar zu erhalten. Als Dissoziationsgrade sind die der reinwässerigen Salzlösungen benutzt. Die Zeilen I, II, III und IV enthalten die Messmethode, den angewendeten Nichtelektrolyten, den Autor und die Versuchstemperatur.

Tabelle 23.

I	Löslichkeitsbeeinflussung													Obflsp.-Ern.
II	Wasserstoff				O_2	Stickoxyd		N_2	CO_2		Phenylthiokarbamid	Salycilsäure	Äthylacetat	
III	Gordon	Steiner	Braun	Knopp	Geffcken	Roth	Geffcken	Braun	Geffcken	Setschenow	Biltz	Hoffmann-Langbeck	Euler	Seith
IV $t =$	15	15	25	20	25	25	25	25	25	15—22	20	25	25	18
$BaCl_2$	—	—	48	—	—	—	—	66	—	—	39	—	—	49
$NaCl$	16	16	15	—	21	18	—	31	—	15	22	18	23	23
KCl	13	14	—	14	—	—	—	—	9	8	16	11	21	14
$LiCl$	13	13	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	>15

Ein Vergleich mit der aus den Kapillarversuchen abgeleiteten Hydratationszahl 119 für $^1/_2$ $MgSO_4$ gestattet die von Dhar[3]) aus Beobachtungen von Geffcken berechnete Angabe, dass in 1 Liter einer 1 norm. Lösung von $^1/_2$ $MgSO_4$ 25 Grammol Hydratationswasser gebunden sind, welche für die an ein g-Ionenpaar gebundene Wassermenge 98 Grammol liefert.

Man erkennt, dass die Hydratationszahlen, die aus den Erniedrigungen der Obflsp. berechnet sind, innerhalb der Werte liegen, die aus der Löslichkeitsbeeinflussung erhalten werden.

Oberflächenspannung von Lösungen eines aktiven und eines inaktiven Stoffes.

Die bisherigen Betrachtungen haben gelehrt, dass das kapillare Verhalten von Lösungen, welche ein Salz und einen ka. Körper enthalten, dadurch erklärt werden kann, dass vermöge der Einwirkung des Salzes ein Teil des Lösungswassers unfähig wird den ka. Stoff zu lösen und

[1]) Die gleiche Tabelle ist bei Washburn wiedergegeben. Jahrb. f. Radioakt. **5**, 493 (1908).
[2]) Proc. Roy. Soc. A **79**, 564 (1907).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 57 (1914).

dass dieser Teil H Grammol pro Ionenpaar sich aus den Beobachtungen berechnen lässt. Die Grösse H war in einer Reihe von Fällen als das an die Ionen des Salzes gebundene Hydratwasser erkannt, während in den übrigen Fällen eine solche Charakterisierung nicht möglich war. Unabhängig jedoch von der Ausdeutung von H kann man die in den Tabellen 25 bis 39 aufgeführten Werte benutzen, um mittelst einer einzigen Konstanten, die Obflsp. einer Lösung eines Salzes und eines ka. Stoffes zu berechnen, wenn wir die Veränderung der Obflsp. der reinwässerigen Lösung des ka. Stoffes mit der Konzentration, die Obflsp. der reinwässerigen, gleichkonzentrierten Lösung des Salzes, die Obflsp. des ka. Stoffes und den Dissoziationsgrad der Salzlösung kennen. Betrachten wir eine wässerige Lösung von Salz und ka. Stoff und wenden dieselben Bezeichnungen wie S. 273 an, so erhalten wir die Konzentration γ_2 einer reinwässerigen Lösung des ka. Stoffes von der nämlichen relativen Obflsp.-Erniedrigung nach Gleichung (11):

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_1 s_2}{s_1 - gM_s - g\delta M_w H}. \tag{14}$$

Die Obflsp. der reinwässerigen Lösung des ka. Stoffes von der Konzentration γ_2 wird aus den hier nicht wiedergegebenen α-η-Kurven für die reinwässerigen Lösungen der ka. Stoffe, die aus den Werten der Tabellen 1 bis 15, Kolumne für $n = 0$, konstruiert sind, entnommen, sie sei α_1; dann ist in unserer früheren Bezeichnung:

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0 - \alpha_c} = \frac{\alpha_0' - \alpha_2}{\alpha_0' - \alpha_c} \tag{12}$$

und

$$\alpha_2 = \alpha_0' - \frac{(\alpha_0' - \alpha_c)(\alpha_0 - \alpha_1)}{(\alpha_0 - \alpha_c)}. \tag{15}$$

Auf diese Weise wurden die Obflsp. α_2 der untersuchten Lösungen berechnet, soweit die Werte von α_1 gemessen waren. Die Werte von α_1 wurden als Obflsp. der reinwässerigen Lösungen des ak. Stoffes von der Konzentration γ_2 aus den hier nicht wiedergegebenen α-γ-Kurven der reinwässerigen Lösungen der ka. Stoffe abgelesen, ein Verfahren, welches mit einiger Unsicherheit behaftet ist, da nur die Sehnen der Kurven vorliegen. Diese Fehlerquelle macht sich besonders an der α-η-Kurve der wässerigen Anilinlösung wegen deren starker S-förmiger Krümmung bemerkbar. Die berechneten Obflsp. sind in Tabellen 24 bis 30 neben die beobachteten gestellt. Die geringen Differenzen dieser Werte, die nur für die Anilinlösungen (6) aus den eben bezeichneten Gründen einen merklichen Betrag annehmen, können wohl auf die unvermeidlichen Unsicherheiten der Beobachtungen zurückgeführt werden.

Tabelle 24. Natriumchlorid.

	n	η	$\alpha_{ber.}$	$\alpha_{beob.}$	
1. Methylalkohol . . .	1·71	0·2498	71·8	72·2	− 0·4
	1·71	0·4995	68·8	68·8	0
	1·71	0·7492	66·3	66·9	− 0·6
	3·42	0·2498	73·9	73·2	+ 0·7
	3·42	0·4995	69·9	69·9	0
	3·42	0·7492	67·3	67·6	− 0·3
2. Äthylalkohol	1·71	0·1087	70·3	69·9	+ 0·4
	1·71	0·2174	66·6	66·7	− 0·1
	1·71	0·4348	60·1	60·6	− 0·5
	3·42	0·1087	70·6	70·6	0
	3·42	0·2174	64·6	65·7	− 1·1
3. iso-Propylalkohol . .	1·71	0·0333	70·5	70·3	+ 0·2
	1·71	0·0666	67·0	67·2	− 0·2
	3·42	0·0333	70·4	70·0	+ 0·4
	3·42	0·0666	65·8	66·3	− 0·5
4. iso-Butylalkohol . .	1·71	0·0135	70·2	69·5	+ 0·7
	1·71	0·0270	65·1	65·6	− 0·5
	1·71	0·0540	58·3	57·8	+ 0·5
	3·42	0·0135	67·2	67·6	− 0·4
	3·42	0·0270	59·8	60·6	− 0·8
5. iso-Amylalkohol . .	1·71	0·00567	67·3	67·1	+ 0·2
	1·71	0·01135	61·5	61·4	+ 0·1
	3·42	0·00227	71·4	71·6	− 0·2
	3·42	0·00567	62·9	63·2	− 0·3
6. Anilin	1·71	0·0250	72·6	71·5	+ 1·1
	1·71	0·0500	67·1	66·8	+ 0·3
	1·71	0·1000	57·7	56·8	+ 0·9
	3·42	0·0250	69·4	71·1	− 1·7
	3·42	0·0500	59·0	62·0	− 3·0

Tabelle 25. Magnesiumsulfat.

	n	η	$\alpha_{ber.}$	$\alpha_{beob.}$	
7. Methylalkohol . . .	1·725	0·1875	71·2	71·1	+ 0·1
	1·725	0·375	68·0	68·0	0
	3·45	0·1875	70·3	70·8	− 0·5
	3·45	0·375	67·2	67·1	+ 0·1
8. Äthylalkohol	1·725	0·1087	68·7	68·4	+ 0·3
	1·725	0·2174	64·6	65·1	− 0·5
	3·45	0·1087	66·8	66·4	+ 0·4
	3·45	0·2174	60·0	60·4	− 0·4
9. iso-Butylalkohol . .	1·725	0·0135	66·3	67·0	− 0·7
	3·45	0·00675	68·6	68·7	− 0·1
	3·45	0·0135	63·5	63·1	+ 0·4

Tabelle 26. Kaliumchlorid.

	n	η	$\alpha_{ber.}$	$\alpha_{beob.}$	
10. iso-Butylalkohol . .	2·00	0·0135	70·7	70·7	0
	2·00	0·0270	65·7	65·5	+ 0·2
	2·00	0·0540	59·4	59·0	+ 0·4
	3·00	0·0135	70·7	71·1	− 0·4
	3·00	0·0270	64·3	64·4	− 0·1
	3·00	0·0540	56·0	55·9	+ 0·1

Tabelle 27. Lithiumchlorid.

	n	η	$\alpha_{ber.}$	$\alpha_{beob.}$	
11. Anilin	1·00	0·025	72·0	72·1	− 0·1
	1·00	0·050	69·3	69·3	0
	1·00	0·100	62·5	62·4	+ 0·1
	2·00	0·025	73·6	73·5	+ 0·1
	2·00	0·050	69·6	69·4	+ 0·2
	2·00	0·100	61·0	61·2	− 0·2
12. Äthylalkohol	2·00	0·2174	68·9	68·9	0
	2·00	0·4348	63·6	63·5	+ 0·1

Tabelle 28. Magnesiumchlorid.

	n	η	$\alpha_{ber.}$	$\alpha_{beob.}$	
13. iso-Butylalkohol . .	2·00	0·0135	71·5	71·4	+ 0·1
	2·00	0·0270	66·9	67·0	− 0·1

Tabelle 29. Bariumchlorid.

	n	η	$\alpha_{ber.}$	$\alpha_{beob.}$	
14. iso-Blutylalkohol . .	1·50	0.0135	70·4	70·4	0
	15·0	0·0270	63·6	63·5	+ 0·1

Tabelle 30. Harnstoff.

	n	η	$\alpha_{ber.}$	$\alpha_{beob.}$	
15. Äthylalkohol	2·23	0·1087	69·6	69·7	− 0·1
	2·23	0·2174	66·8	66·9	− 0·1
	2·23	0·4348	62·3	62·3	0
	4·47	0·1087	69·8	69·9	− 0·1
	4·47	0·2174	66·8	66·8	0
	4·47	0·4348	61·6	61·5	+ 0·1

Zusammenfassung.

Es wurde die Einwirkung verschiedener kapillaraktiver Stoffe auf die Oberflächenspannung von reinem Wasser und verschiedener Salzlösungen untersucht und festgestellt, dass die oberflächenspannungserniedrigende Wirkung aktiver Stoffe in Salzlösungen grösser ist als in reinem Wasser. Die Wirkung nimmt mit der Konzentration der Salzlösung zu.

Stellt man die Oberflächenspannung von reinem Wasser und verschieden konzentrierten Lösungen eines Salzes, denen man steigende Mengen eines aktiven Stoffes zusetzt, als Funktion der Konzentration des aktiven Stoffes graphisch dar, so erhält man Kurven, die sich in einem Punkte schneiden.

Die Steigerung der Wirkung der kapillaraktiven Stoffe in Salzlösungen lässt sich auf die Ionenhydratation zurückführen.

Zwischen der Erniedrigung der Oberflächenspannung, die ein aktiver Stoff in Wasser und in einer Salzlösung hervorruft, besteht eine Beziehung, aus welcher sich im Falle der Unlöslichkeit des Salzes im zugesetzten aktiven Stoff, die Ionenhydratation des Salzes berechnen lässt. Die auf diese Weise bestimmten Hydratationszahlen stimmen mit denen aus der Löslichkeitsbeeinflussung erhaltenen überein.

Die Oberflächenspannung einer wässerigen Lösung, die ein Salz und einen aktiven Stoff enthält, lässt sich mit Hilfe einer einzigen Konstanten berechnen, die im Falle der Unlöslichkeit des Salzes im aktiven Stoff die Hydratationszahl der Ionen des Salzes ist.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die Anregung dieser Arbeit und sein stetes förderndes Interesse während der Ausführung mein Dank auszusprechen.

Freiburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
13. Mai 1925.

Die thermische Ausdehnung einiger Alkalimetallhalogenide bei tiefen Temperaturen. II.

Von

F. A. Henglein.

(Nach Versuchen von Dipl.-Ing. G. Hähnel.)

(Eingegangen am 18. 6. 25.)

Unsere früheren Untersuchungen[1]) setzten wir für nachstehende Salze fort: Fluoride, Lithium- und Rubidiumhalogenide. Mittels des bereits beschriebenen Gasvolumenometers wurden die Dichten dieser Stoffe bei 0°, — 79° und — 184° C bestimmt; aus den Dichten berechneten wir die Ausdehnungskoeffizienten.

Die angewandten Stoffe waren aus der Schmelze kristallisiert. Beim Schmelzen der Lithiumsalze liess sich eine geringe Zersetzung nicht vermeiden, weshalb wir bei 0° niedrigere Werte fanden, als die von Baxter ermittelten. Die Rubidiumsalze enthielten Spuren von Kalium, so dass auch hier die spez. Gewichte vom wahren Wert etwas abweichen. Da die Dichten bei verschiedenen Temperaturen an ein und demselben Präparat gemessen wurden, ergaben sich dennoch die Ausdehnungskoeffizienten richtig, da der Einfluss der Verunreinigungen auf die Ausdehnungskoeffizienten innerhalb unserer Fehlergrenze ± 4% liegt.

In den nachfolgenden Tabellen geben wir eine Zusammenstellung der Messungsergebnisse[2]); es bedeutet: g die Anzahl Gramm Substanz, die bei der Messung verwandt wurde und $V_{(ccm)}$ das Volumen, das für g Gramm gefunden wurde.

Messungen bei 0° C.

LiF.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 41{\cdot}627$ g	15·744	$g = 42{\cdot}557$ g	16·131
	15·738		16·113
	15·753		16·116
	15·764		16·128
	15·750		16·122
	$s_0 = 2{\cdot}643_0$		$s_0 = 2{\cdot}639_7$

$s_0 = 2{\cdot}641_3$

[1]) F. A. Henglein, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 91 (1925).

[2]) Die einzelnen Messungen siehe G. Hähnel, Diss., Danzig 1925.

LiCl.

$g = 33{\cdot}216$ g, $V_{(ccm)}$	$g = 31{\cdot}028$ g, $V_{(ccm)}$
16·036	14·995
16·035	14·975
16·041	14·979
16·028	14·972
	14·993
16·035	14·983
$s_0 = 2{\cdot}071_5$	$s_0 = 2{\cdot}070_9$

$$s_0 = 2{\cdot}071_2$$

LiBr.

$g = 47{\cdot}770$ g, $V_{(ccm)}$	$g = 50{\cdot}984$ g, $V_{(ccm)}$
13·974	14·897
13·967	14·897
13·971	14·888
13·963	14·911
	14·906
13·969	14·900
$s_0 = 3{\cdot}419_7$	$s_0 = 3{\cdot}421_8$

$$s_0 = 3{\cdot}420_8$$

LiJ.

$g = 47{\cdot}902$ g, $V_{(ccm)}$	$g = 46{\cdot}247$ g, $V_{(ccm)}$
12·198	11·781
12·206	11·786
12·194	11·785
12·204	11·764
	11·774
12·202	11·778
$s_0 = 3{\cdot}925_8$	$s_0 = 3{\cdot}926_5$

$$s_0 = 3{\cdot}926_2$$

NaF.

$g = 48{\cdot}075$ g, $V_{(ccm)}$	$g = 42{\cdot}325$ g, $V_{(ccm)}$	$g = 44{\cdot}066$ g, $V_{(ccm)}$
17·142	15·071	15·707
17·158	15·103	15·723
17·131	15·089	15·713
17·157	15·086	15·719
17·147	15·087	15·715
$s_0 = 2{\cdot}803_7$	$s_0 = 2{\cdot}805_4$	$s_0 = 2{\cdot}804_0$

$$s_0 = 2{\cdot}804_4$$

KF.

$g = 38{\cdot}603$ g, $V_{(ccm)}$	$g = 36{\cdot}948$ g, $V_{(ccm)}$	$g = 36{\cdot}500$ g, $V_{(ccm)}$
15·301	14·660	14·486
15·285	14·648	14·475
15·287	14·633	14·487
15·294	14·637	
15·292	14·645	14·483
$s_0 = 2{\cdot}524_9$	$s_0 = 2{\cdot}522_9$	$s_0 = 2{\cdot}520_2$

$$s_0 = 2{\cdot}522_6$$

RbCl.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 38{\cdot}169$ g	14·157	$g = 34{\cdot}266$ g	12·552
	14·160		12·558
	14·137		12·548
	14·144		12·540
	14·147		12·549
	$s_0 = 2{\cdot}729_8$		$s_0 = 2{\cdot}730_6$

$$s_0 = 2{\cdot}730_2$$

RbBr.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 42{\cdot}341$ g	12·915	$g = 39{\cdot}713$ g	12·093
	12·910		12·096
	12·911		12·110
	12·910		12·106
	12·911		12·102
	$s_0 = 3{\cdot}279_5$		$s_0 = 3{\cdot}281_5$

$$s_0 = 3{\cdot}280_5$$

RbJ.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 52{\cdot}200$ g	14·861	$g = 49{\cdot}043$ g	13·952
	14·847		13·942
	14·850		13·947
	14·853		13·966
	14·853		13·952
	$s_0 = 3{\cdot}514_4$		$s_0 = 3{\cdot}515_2$

$$s_0 = 3{\cdot}514_8$$

Messungen bei — 79° C.

LiF.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 42{\cdot}557$ g	16·000	$g = 42{\cdot}077$ g	15·799
	16·004		15·813
	15·997		15·825
	15·995		15·809
	15·995		
	15·998		15·812
	$s = 2{\cdot}660_1$		$s = 2{\cdot}661_1$

$$s = 2{\cdot}660_6$$

LiCl.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 33{\cdot}216$ g	15·871	$g = 31{\cdot}028$ g	14·833
	15·878		14·839
	15·888		14·850
	15·887		14·829
	15·881		14·838
	$s = 2{\cdot}091_6$		$s = 2{\cdot}091_1$

$$s = 2{\cdot}091_3$$

LiBr.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 52{\cdot}290$ g	15·113	$g = 47{\cdot}770$ g	13·821
	15·134		13·791
	15·113		13·819
	15·124		13·803
	15·121		13·808
	$s = 3{\cdot}458_2$		$s = 3{\cdot}459_6$

$$s = 3{\cdot}458_9$$

LiJ.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 47{\cdot}902$ g	12·048	$g = 46{\cdot}247$ g	11·613
	12·044		11·624
	12·043		11·629
	12·046		
	12·045		11·622
	$s = 3{\cdot}976_9$		$s = 3{\cdot}979_3$

$$s = 3{\cdot}978_1$$

NaF.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 42{\cdot}271$ g	14·953	$g = 44{\cdot}574$ g	15·768
	14·970		15·769
	14·972		15·759
	14·956		
	14·963		15·765
	$s = 2{\cdot}825_0$		$s = 2{\cdot}827_3$

$$s = 2{\cdot}826_1$$

KF.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 38{\cdot}603$ g	15·198	$g = 35{\cdot}688$ g	14·058	$g = 36{\cdot}500$ g	14·364
	15·180		13·999		14·342
	15·203		14·027		14·357
	15·208		14·018		14·353
	15·197		14·025		14·354
	$s = 2{\cdot}540_8$		$s = 2{\cdot}544_6$		$s = 2{\cdot}542_8$

$$s = 2{\cdot}542_7$$

RbCl.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 38{\cdot}619$ g	14·022	$g = 34{\cdot}266$ g	12·460
	14·038		12·462
	14·025		12·439
	15·050		12·453
	14·034		12·454
	$s = 2{\cdot}751_8$		$s = 2{\cdot}751_4$

$$s = 2{\cdot}751_6$$

RbBr.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 42{\cdot}341$ g	12·796	$g = 39{\cdot}713$ g	12·006
	12·793		12·016
	12·777		12·010
	12·815		12·025
	12·795		12·014
	$s = 3{\cdot}309_2$		$s = 3{\cdot}305_6$

$s = 3{\cdot}307_4$

RbJ.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 52{\cdot}200$ g	14·717	$g = 49{\cdot}043$ g	13·825
	14·720		13·823
	14·696		13·823
	14·717		13·819
	14·713		13·822
	$s = 3{\cdot}547_9$		$s = 3{\cdot}548_2$

$s = 3{\cdot}548_0$

Messungen bei — 184° C.

LiF.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 41{\cdot}627$ g	15·542	$g = 42{\cdot}557$ g	15·890
	15·543		15·904
	15·547		15·893
	15·525		
	15·542		
	15·540		15·896
	$s = 2{\cdot}678_7$		$s = 2{\cdot}677_2$

$s = 2{\cdot}677_9$

LiCl.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 33{\cdot}216$ g	15·723	$g = 31{\cdot}028$ g	14·674
	15·722		14·684
	15·716		14·681
	15·714		14·673
	15·719		14·678
	$s = 2{\cdot}113_1$		$s = 2{\cdot}113_9$

$s = 2{\cdot}113_5$

LiBr.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 52{\cdot}290$ g	14·924	$g = 47{\cdot}770$ g	13·630
	14·952		13·644
	14·933		13·631
	14·931		13·638
	14·935		13·636
	$s = 3{\cdot}501_2$		$s = 3{\cdot}503_2$

$s = 3{\cdot}502_2$

LiJ.

$g = 47{\cdot}902$ g	$g = 46{\cdot}353$ g
$V_{(ccm)}$	$V_{(ccm)}$
11·872	11·493
11·856	11·484
11·863	11·476
11·865	11·475
11·863	11·482
$s = 4{\cdot}038_0$	$s = 4{\cdot}037_0$

$s = 4{\cdot}037_5$

NaF.

$g = 44{\cdot}066$ g	$g = 43{\cdot}417$ g	$g = 44{\cdot}574$ g
$V_{(ccm)}$	$V_{(ccm)}$	$V_{(ccm)}$
15·512	15·242	15·668
15·483	15·239	15·645
15·479	15·254	15·654
15·507		15·658
15·495	15·245	15·656
$s = 2{\cdot}843_9$	$s = 2{\cdot}847_9$	$s = 2{\cdot}847_1$

$s = 2{\cdot}846_3$

KF.

$g = 38{\cdot}603$ g	$g = 36{\cdot}948$ g
$V_{(ccm)}$	$V_{(ccm)}$
15·064	14·419
15·051	14·407
15·043	14·421
15·078	14·400
	14·415
15·059	14·413
$s = 2{\cdot}564_1$	$s = 2{\cdot}563_5$

$s = 2{\cdot}563_8$

RbCl.

$g = 34{\cdot}266$ g	$g = 37{\cdot}095$ g
$V_{(ccm)}$	$V_{(ccm)}$
12·338	13·343
12·327	13·357
12·347	13·349
12·321	13·358
12·333	13·352
$s = 2{\cdot}778_4$	$s = 2{\cdot}778_3$

$s = 2{\cdot}778_3$

RbBr.

$g = 39{\cdot}713$ g	$g = 42{\cdot}283$ g
$V_{(ccm)}$	$V_{(ccm)}$
11·880	12·652
11·869	12·651
11·891	12·648
11·888	12·660
11·882	12·653
$s = 3{\cdot}342_2$	$s = 3{\cdot}341_7$

$s = 3{\cdot}341_9$

RbJ.

	$V_{(ccm)}$		$V_{(ccm)}$
$g = 52{\cdot}200$ g	14·565	$g = 49{\cdot}043$ g	13·648
	14·539		13·647
	14·552		13·665
	14·532		13·646
			13·665
	14·547		13·654
	$s = 3{\cdot}588_4$		$s = 3{\cdot}591_8$

$$s = 3{\cdot}590_1$$

Aus den gefundenen spez. Gewichten ergeben sich folgende Ausdehnungskoeffizienten[1] (α):

	$\alpha \cdot 10^6$ zwischen 0° und — 79° C	$\alpha \cdot 10^6$ zwischen — 79° und — 184° C
LiF	92	61
LiCl	122	100
LiBr	140	118
LiJ	167	141
NaF	98	68
NaCl	110	93
NaBr	119	107
NaJ	135	123
KF	100	79
KCl	101	89
KBr	110	101
KJ	125	116
RbCl	98·5	91·5
RbBr	104	97
RbJ	119	112

Es gilt folgende Gesetzmässigkeit: Bei festgehaltenem Anion nimmt mit zunehmendem Atomgewicht des Kations der Ausdehnungskoeffizient ab; bei variierendem Anion und festbleibendem Kation dagegen nimmt der Ausdehnungskoeffizient zu; jedoch machen die Fluoride eine Ausnahme.

Auf Beziehungen der Ausdehnungskoeffizienten zu anderen physikalisch-chemischen Grössen sei hier nicht näher eingegangen, da an anderer Stelle hierüber berichtet wird[2]).

---

[1]) Die Ausdehnungskoeffizienten der *Na*- und *K*-Salze sind unserer früheren Abhandlung entnommen.

[2]) Vgl. Tagung der Bunsen-Gesellschaft, Darmst. 1925, in Zeitschr. f. Elektrochemie.

Mittels der Ausdehnungskoeffizienten lassen sich aus den Baxterschen Dichtebestimmungen bei 0° die wahren Dichten der Lithium- und Rubidiumsalze bei — 79° und — 184° C berechnen. (In der nachstehenden Tabelle durch einen * gekennzeichnet.) Unter Zusammenstellung unserer Messungen ergibt sich dann folgende Tabelle für die spez. Gewichte:

	0°	— 79°	— 184°
LiF[1] . . .	2·641	2·661	2·678
LiCl	2·074 *	2·094 *	2·117 *
LiBr	3·476 *	3·515 *	3·559 *
LiJ	4·078 *	4·132 *	4·194 *
NaF[1] . . .	2·804	2·826	2·846
NaCl	2·168	2·187	2·206
NaBr . . .	3·213	3·245	3·281
NaJ	3·658	3·698	3·747
KF[1]	2·523	2·543	2·564
KCl	1·992	2·008	2·028
KBr	2·756	2·780	2·810
KJ	3·125	3·158	3·197
RbCl	2·806 *	2·828 *	2·855 *
RbBr	3·358 *	3·386 *	3·421 *
RbJ	3·560 *	3·594 *	3·637 *

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die Unterstützung der Arbeit.

[1]) Die Dichten der geschmolzenen Fluoride fanden wir wesentlich höher, als die der aus wässeriger Lösung kristallisierten. [F. A. Henglein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **120**, 77 (1921)].

Danzig, Technische Hochschule.

Mai 1925.

Zur Solarisation der photographischen Platte.

Von

J. M. Eder in Wien.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 25.)

Die eigentümliche Erscheinung, dass bei einer übermässig langen Belichtung der photographischen Platte die Schwärzungskurve einen absteigenden Ast erhält, wodurch anstatt des normalen Negativs direkte Positive entstehen, ist seit den Zeiten der Daguerreotypie bekannt und viel erörtert worden[1]).

Abney[2]) fand, dass reduzierende Substanzen die Solarisation mehr oder weniger weitgehend verhindern und schloss aus dieser und anderen Reaktionen, dass bei der Solarisation ein Oxydationsprozess mitspiele. Lüppo-Cramer[3]) bestätigte die Versuche Abneys, vertrat aber die Ansicht, dass die reduzierende Wirkung der von Abney verwendeten Körper, wie der Entwicklersubstanzen, der Nitrite und Sulfite usw. für die Reaktion nicht entscheidend sei, sondern dass es darauf ankomme, das Brom während der Belichtung zu binden. Der genannte Forscher schloss daher, dass bei der solarisierenden Belichtung eine Umkehrung des normalen photochemischen Prozesses $AgBr = Ag + Br$ eintrete, eine Auffassung, die übrigens auch von Luggin[4]) vertreten wurde. Luggin hebt ausdrücklich hervor, dass die Anwendung geeigneter Absorptionsmittel für das Brom (chemischer Sensibilisatoren) das wirksamste Mittel sei, den Bromdruck möglichst niedrig zu halten und damit die Solarisation hinauszuschieben. Auch das besonders leichte Solarisieren des Jodsilbers, das schon starke Solarisation zu zeigen pflegt, ehe noch überhaupt eine direkt sichtbare Schwärzung eingetreten ist, während sich wiederum das Chlorsilber entgegengesetzt verhält, ferner auch die Abhängigkeit des Solarisationseintritts von der Korngrösse des Halogen-

---

[1]) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 307 ff.

[2]) Instruct. in Photogr. 1882, S. 20.

[3]) Phot. Korr. 1905, S. 259; Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 338 ff.

[4]) Eders Jahrb. 1898, S. 162.

silbers, spricht für die Auffassung, dass die Solarisation auf die Umkehrung des normalen Prozesses zurückzuführen ist.

Nun kann aber auch nicht bestritten werden, dass mit fortschreitender Belichtung des Bromsilbers in der Gesamtheit des Korns auch eine sukzessiv zunehmende Bromabspaltung eintritt. Wenn also trotzdem die gegen das Auftreten der Solarisation gerichtete Wirkung bromabsorbierender Agenzien eine Umkehrung des Prozesses bedeuten soll, so kann dies nur, wie Luggin und Lüppo-Cramer betonen, so erklärt werden, dass der Umkehrungsprozess sich nur an der Kornoberfläche abspielt, die ja allein für die Entwicklung massgebend ist. Auch M. Andresen[1]) erklärt sich für diese Auffassung der Solarisation.

Andererseits ist auch die Auffassung, dass die chemische Zusammensetzung des solarisierten Bildes eine andere sei, als die des normalen Lichtbildes, wohl noch diskutabel und bei allen diesen noch keineswegs endgültig geklärten Fragen spielt das Auftreten des sichtbar geschwärzten Silberhaloids neben der Solarisationserscheinung eine grosse Rolle, weshalb alle Photochemiker diesem durchaus nicht kausalen Zusammenhange viele sorgfältige Experimentaluntersuchungen widmeten.

Auch ich habe in hunderten von Fällen Solarisationserscheinungen auf allen Arten photographischer Schichten, auf Brom-, Jod- und Chlorsilberschichten, mit Gelatine, Kollodium und ohne Bindemittel erzeugt und immer wieder gefunden, dass die direkten Schwärzungserscheinungen der Silberhaloide im Lichte wohl mehr oder weniger starke Begleiterscheinungen der Solarisation des Entwicklungsbildes sind, dass es jedoch ganz leicht gelingt, sich vor der Missdeutung der Rolle der direkten Schwärzungen zu schützen.

In seiner ausführlichen Untersuchung „Zur Deutung der photographischen Umkehrungserscheinungen“ hat nur vor kurzem Hans Arens[2]) die Solarisationserscheinung auf eine neue Weise zu erklären versucht. Der genannte Autor kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultat, dass die Solarisation darauf beruhe, dass mit steigender Belichtung das Belichtungskeimsilber sukzessiv koaguliert werde und an Grösse zunehme, und da es bei der Auslösung übersättigter Silberlösungen nicht so sehr auf die Grösse der Keime, sondern vor allem auf deren Zahl ankomme, so nehme mit steigender Koagulation

[1]) Das latente Lichtbild, Halle 1913, S. 36.

[2]) Zur Deutung der photographischen Umkehrungserscheinungen, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 337 (1925); Diss. Göttingen.

der Keime deren Fähigkeit zur Auflösung der übersättigten Silberlösung während der Entwicklung ab.

Ohne auf alle Einzelheiten der Untersuchung von Arens einzugehen, möchte ich nur das experimentum crucis ins Auge fassen, nämlich das Verhalten der bromabsorbierenden Agenzien bei der solarisierenden Belichtung. Arens findet in Übereinstimmung mit Abney, Lüppo-Cramer und meinen eigenen Befunden, dass die Umkehrung des Bildes durch Imprägnierung der Platte mit Natriumnitrit aufgehoben wird. Er ist aber der Ansicht, dass hier eine Täuschung vorliege. Da das Nitrit auch die direkte Schwärzung des Bromsilbers im Lichte beschleunigt, so nimmt Arens an, dass diese direkte Schwärzung bei der solarisierenden belichteten Nitritplatte die an und für sich auch auf dieser vorhandene Solarisation verdecke, und er schliesst aus seinen Schwärzungsmessungen, dass nach Abzug der direkt sichtbaren Schwärzung, die nach der primären Fixierung einer solchen Platte übrig bleibt, von der Schwärzung der entwickelten Nitritplatte die Solarisation auch auf dieser noch fast unverändert vorhanden sei.

Diese Auffassung steht mit den bisherigen Anschauungen und experimentellen Befunden im Widerspruch. Aber Arens leitet daraus einen gewichtigen Einwand gegen die Regressionstheorie ab. Das Fundamentalexperiment des Herrn Dr. Arens ist der Hauptpfeiler seines theoretischen Gebäudes und beruht auf der Annahme, dass alle früheren Experimentatoren durch das Phänomen der direkten Schwärzung, das als Begleiterscheinung der Solarisation bald stärker, bald schwächer aufzutreten pflegt, getäuscht wurden.

Nach Arens soll die direkte Schwärzung des Bromsilbers bei Gegenwart von Natriumnitrit als Bromabsorptionsmittel so intensiv sein, dass sie die Solarisation verdeckt. Arens belichtete eine Bromsilbergelatineplatte und eine ebensolche, die in 5%iger Nitritlösung gebadet und getrocknet war, unter einem Eder-Hechtschen Graukeilsensitometer (Keilkonstante 0·4) zwei Stunden lang im direkten Tageslichte. Eine Platte wurde entwickelt, die andere dagegen nicht. Letztere wies eine starke direkte photochemische Schwärzung auf. Beide Platten wurden fixiert und die Schwärzungskurven aufgenommen.

Arens findet nun, dass auch die nitrithaltige Platte bei diesen enorm langen Belichtungen, die das 100000fache der latenten Bilderzeugung übersteigt, tatsächlich zu solarisieren beginnt, was ja aber von niemandem geleugnet wird. Denn das Nitrit hemmt die Solarisation zwar sehr weitgehend, für den Bereich der praktischen

Photographie sogar vollkommen, es kann aber bei so enorm langen Belichtungen (2 Stunden im Tageslicht!) allerdings die Umkehrung durchaus nicht vollständig verhindern.

Aber Herr Dr. Arens behauptet, er habe durch den beschriebenen

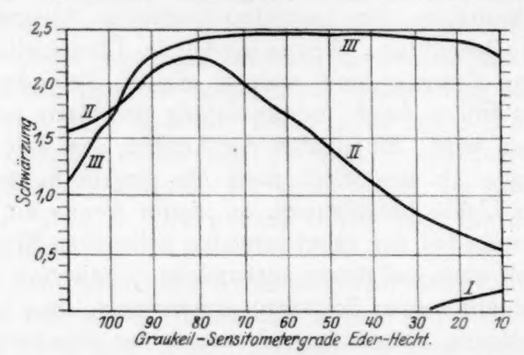


Fig. 1.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. *II* = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. *III* = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt). (Belichtungszeit 2 Minuten.)

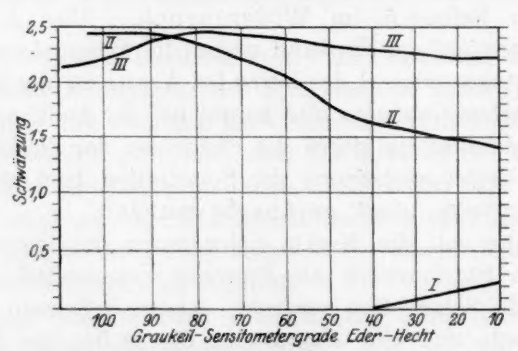


Fig. 2.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. *II* = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. *III* = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt). (Belichtungszeit 2 Minuten.)

Versuch bewiesen, dass das direkt sichtbare Bild eine solche Intensität besitze, dass es die Solarisation übersehen lässt.

Diese Anschauung fällt nicht nur gegenüber der Regressionstheorie der genannten Photochemiker, sondern für jede wie immer geartete Theorie und deren praktische, photographische Nutzanwendung sehr stark ins Gewicht. Weil nach all meinen Erfahrungen jenes experi-

mentum crucis durch Arens nicht richtig fundiert ist und daher nicht beweiskräftig erscheint, wiederholte ich neuerdings diese Versuche unter genauer Einhaltung der von Arens angegebenen Versuchsbedingungen und unter Verwendung verschiedener Plattensorten, wobei sich

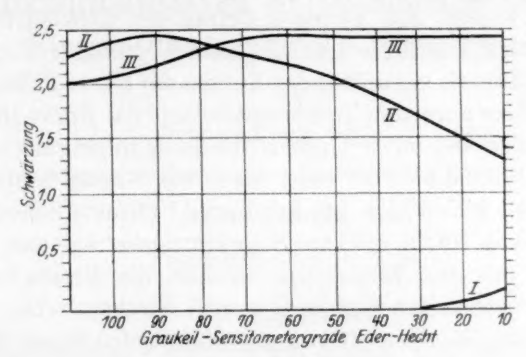


Fig. 3.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. II = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. III = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt). (Belichtungszeit 3 Minuten.)

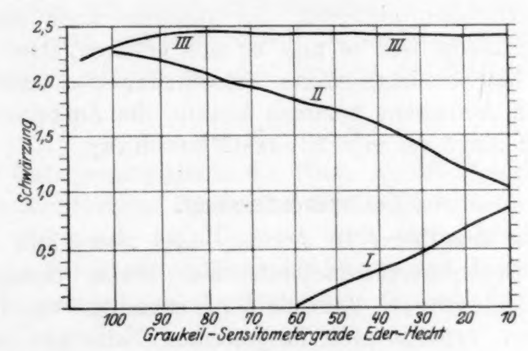


Fig. 4.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. II = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. III = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt). (Belichtungszeit 2 Stunden.)

ganz andere Resultate ergaben als sie die Theorie des Herrn Dr. Arens verlangt und womit die vermeintliche Widerlegung der Anschauungen Lüppo-Cramers hinfällig wird.

Die beigegebenen 4 Kurvenbilder bedürfen keiner erheblichen Erläuterung. Sie sind mit dem Eder-Hechtschen Graukeilsensitometer hergestellt. Fig. 1 bis 3 zeigen Schwärzungen nach den für den Ein-

tritt der ersten Solarisationsperiode charakteristischen Belichtungszeiten von 2 bis 3 Minuten diffusen Tageslichts (an hellen Märztagen, Vormittag 10 Uhr) auf verschiedenen Arten von Bromjodsilberemulsionen, die nach der Silberoxydammoniakmethode hergestellt worden waren. Kurve I zeigt den geringen Betrag der direkten Schwärzung auf der mit Nitrit imprägnierten Platte nach primärer Fixierung, die so minimal ist, dass sie gegenüber den Kurven der Kurve II (Solarisationserscheinung auf der normalen Trockenplatte) und der Kurve III (Entwicklungsphänomen auf der mit 5%iger Nitritlösung imprägnierten Schicht) kaum ins Gewicht fällt. Erst wenn man, wie Arens 2 Stunden lang belichtet (Fig. 4), bilden sich bei der Kurve I (direkte Schwärzung auf Bromsilberplatte + Nitrit) stärkere Schwärzungsbeträge aus, aber auch hier kann, wie aus dem Vergleich ersichtlich, die direkte Schwärzung die Differenz zwischen den Kurven II und III durchaus nicht verdecken. Entwickelt wurde in allen Fällen mit Metolhydrochinon 3 Minuten lang bei 18°.

Für die Theorie der Solarisation kommen zunächst nur diejenigen Lichtmengen in Frage, die in den Fig. 1 bis 3 dargestellt sind. Denn wenn man mit Arens die Belichtung so stark übertreibt, so können erneute Komplikationen eintreten, die vielleicht auch mit von der Plattensorte abhängen, und so mag es sich erklären, dass Arens zu der nach den hier wiedergegebenen Schwärzungsmessungen ziemlich unverständlichen Auffassung kommen konnte, die Aufhebung der Solarisation durch Nitrit sei eine blosse Täuschung.

Zusammenfassung.

Die Angabe des Herrn Dr. Arens, dass „bei einer mit Nitrit imprägnierten Bromsilbergelatineplatte die direkte photochemische Schwärzung so intensiv sei, dass sie die Solarisation verdecke“, entspricht nicht den experimentell festgestellten Tatsachen im Gebiete der gewöhnlichen Solarisationserscheinungen, und die darauf basierten Schlussfolgerungen verlieren damit ihre Grundlage.

Die Nitramidkatalyse der einfachen NH_2-Basen. Nitramidkatalytische Studien. II.

Von

J. N. Brönsted und Hans C. Duus.

(Aus dem physik.-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 25.)

I. Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, dass die katalytische Zersetzung des Nitramids in wässeriger Lösung nach dem Schema:

$$H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

als eine Katalyse durch Basen aufgefasst werden konnte. Diese Katalyse erwies sich mit der Stärkekonstante K_B der katalysierenden Base auf das genaueste verknüpft, indem für die Gruppe von Basen, die besonders studiert worden ist, die Anionen der Karbonsäuren, die Beziehung:

$$k_1 K_S^{0.83} = G, \tag{1}$$

wo k_1 die Katalysenkonstante der Base, K_S die Dissoziationskonstante der korrespondierenden Säure und G eine Konstante bedeutet, deren Wert bei 15° gleich $6.2 \cdot 10^{-5}$ ist, sich gültig erwies. Indem die Stärkekonstanten korrespondierender Säuren und Basen der Gleichung: $K_S K_B = 1$ genügen[2]), ist die Beziehung (1) auch folgendermassen zu schreiben:

$$k_1 = G K_B^{0.83}. \tag{2}$$

Die Bedeutung einer solchen zahlenmässigen Beziehung zwischen katalytischer Tätigkeit und anderer Eigenschaften des Katalysators und die Anwendung derselben zur Lösung verschiedener wichtiger physikalisch-chemischer Probleme, wurde auch in der zitierten Arbeit hervorgehoben. Um sicherere Grundlage für die Lösung solcher Probleme zu schaffen, scheint es aber zunächst wünschenswert, systematische Untersuchungen durchzuführen zur Aufstellung der Katalysen-

[1]) Brönsted und Kai Pedersen, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 185 (1924).
[2]) Brönsted Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **43**, 718 (1923).

funktionen für andere Systeme als das bisher untersuchte. Solche Untersuchungen sind im hiesigen Laboratorium im Gange. In der vorliegenden Arbeit soll über die Wirkung der einfachen organischen NH_2-Basen berichtet werden, eine Untersuchung, die hier nur zu einem gewissen Abschluss gebracht worden ist und später in verschiedene Richtungen erweitert werden soll.

In unseren Versuchen kamen die folgenden Basen zur Verwendung: Anilin, *o*-, *m*- und *p*-Toluidin, *o*-, *m*-, *p*-Chloranilin. Da wir, nach den früheren Ergebnissen, eine Abhängigkeit zwischen Katalyse und Basenstärke zu erwarten hatten, hat sich die Untersuchung natürlich in zwei Teilen zerlegt: 1. Bestimmung der Basenkonstante und 2. Bestimmung der Nitramidkatalysenkonstante.

II. Die Stärkekonstanten der Basen.

Die Stärke der hier zu behandelnden Basen, deren Moleküle unelektrisch sind, ist durch die Lage eines Säure-Basengleichgewichts gegeben, das z. B. für Anilin folgendermassen: $AnH^+ \rightleftarrows An + H^+$, wo das Aniliniumion AnH^+ die Säure, und das Anilin die Base ist, geschrieben werden kann.

Die Stärkekonstante des Anilins ist durch den Ausdruck:

$$K_B = \frac{a_{AnH^+}}{a_{An}\, a_{H^+}}, \tag{3}$$

wo a Aktivität angibt, allgemein dargestellt. Wenn wir für Aktivität das Produkt der Konzentration c und des Aktivitätskoeffizienten f einführen, ergibt sich:

$$K_B = \frac{c_{AnH^+}}{c_{An}\, c_{H^+}} \cdot \frac{f_{AnH^+}}{f_{An}\, f_{H^+}}, \tag{4}$$

und wenn wir ferner für Nichtelektrolyte $f = 1$ setzen und für Ionen mit gleicher Ladung gleiche Aktivitätskoeffizienten annehmen — was jedenfalls in verdünnter Salzlösung erlaubt ist —, finden wir aus (4):

$$K_B = \frac{c_{AnH^+}}{c_{An}\, c_{H^+}},$$

d. h. das einfache Konzentrationsmasssenwirkungsgesetz ist für den hier betrachteten speziellen Gleichgewichtstypus direkt anwendbar.

Die entsprechende Säurekonstante ist demnach einfach der der gewöhnlichen Dissoziationskonstante des Aniliniumions gleich:

$$K_S = \frac{c_{An}\, c_{H^+}}{c_{AnH^+}}.$$

Wenn C_1 und C_2 die stöchiometrischen Konzentrationen bzw. von HCl — oder einer anderen starken Säure — und von in Überschuss genommener Base, z. B. Anilin, sind, und wenn ferner c_{H^+} die Wasserstoffionenkonzentration des daraus gebildeten Puffergemisch ist, so haben wir zur Bestimmung von K_S und K_B offenbar die folgende Beziehung:

$$K_S = \frac{1}{K_B} = \frac{C_2 - C_1 + c_{H^+}}{C_1 - c_{H^+}} \cdot c_{H^+}.$$

Für die Bestimmung von K_S und K_B ist also die Messung der Wasserstoffionenkonzentration in den aus bekannten Stoffmengen dargestellten Puffergemischen genügend.

Zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wurden zwei Methoden benutzt: Die elektrometrische und die Diazoessigestermethode.

1. Die elektrometrische Methode.

Zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in dem aus Salzsäure oder Überchlorsäure und Überschuss der zu untersuchenden Base dargestellten Puffergemisch wurde dasselbe mit Hilfe Platin-Wasserstoff-Elektroden gegen eine saure Standardlösung in dem in Fig. 1 abgebildeten Apparat gemessen. Als Bezugslösung diente eine Mischung von HCl und KCl bzw. der Konzentration 0·01 norm. und 0·09 norm. In den Pufferlösungen wurde die totale Salznormalität durch Zusatz von KCl auf denselben Wert 0·1 norm. wie in der Standardlösung gehalten, und die elektromotorische Kraft der Celle ist daher — indem das Diffusionspotential durch gesättigten KCl genügend eliminiert wurde — einfach durch das Konzentrationsverhältnis der Wasserstoffionen gegeben. Oder umgekehrt: Das Konzentrationsverhältnis ist aus der Formel für die elektromotorische Kraft $E = RT \log \frac{0{\cdot}01}{c_{H^+}}$ zu berechnen. Die Messungen, die bei Zimmertemperatur: 18° bis 20° ausgeführt wurden, ergaben gewöhnlich schnell sich einstellende und gut reproduzierbare Werte, bisweilen aber traten Störungen ein, die als eine Vergiftung der Elektrode durch die Lösung sich erwiesen.

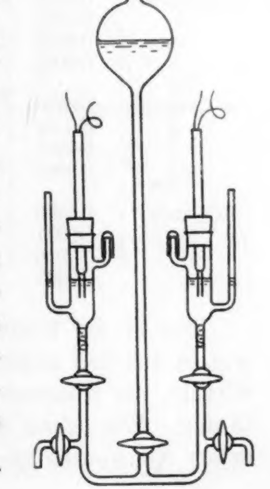


Fig. 1.

Tabelle 1 enthält die numerischen Daten. C_S und C_B bedeuten

die stöchiometrischen Konzentrationen von Säure und Base in dem Puffer, also z. B. von $C_6H_5NH_3^+$ und $C_6H_5NH_2$, E ist die elektromotorische Kraft in Volt und K_S die daraus berechnete Säurekonstante.

Tabelle 1.

Base	c_S	c_B	E	$10^5 c_{H^+}$	$10^5 K_S$	K_S (Mittel)
p-Toluidin	0·0125	0·0125	0·1840	0·67	0·67	
	0·0177	0·0073	0·1604	1·77	0·73	$0·70 \cdot 10^{-5}$
	0·0083	0·0168	0·2011	0·35	0·71	
m-Toluidin	0·0125	0·0125	0·1640	1·47	1·47	
	0·0083	0·0167	0·1814	0·74	1·47	$1·5 \cdot 10^{-5}$
	0·0167	0·0083	0·1460	3·00	1·50	
Anilin	0·0125	0·0125	0·1567	2·03	2·03	
	0·0083	0·0167	0·1731	1·06	2·12	$2·06 \cdot 10^{-5}$
	0·0167	0·0083	0·1387	4·06	2·03	
o-Toluidin	0·0100	0·0150	0·1574	1·87	2·8	
	0·0150	0·0100	0·1359	4·42	2·9	$2·8 \cdot 10^{-5}$
	0·0050	0·0200	0·1830	0·68	2·7	
p-*Cl*-Anilin	0·0160	0·00825	0·1006	18·3	9·7	
	0·0053	0·0051	0·1179	9·9	9·9	
	0·0026	0.0051	0·1359	4·5	9·3	$9·8 \cdot 10^{-5}$
	0·0082	0·0042	0·1005	18·9	10·4	
m-*Cl*-Anilin	0·0160	0·0082	0·0745	52·0	29	
	0·0054	0·0060	0·0939	24·4	30	
	0·0028	0·0060	0·1094	13·2	30	$30 \cdot 10^{-5}$
	0·0088	0·0047	0·0768	47·9	30	
o-*Cl*-Anilin	0·0100	0·0186	0·0582	99	215	
	0·0021	0·0080	0·0777	45·8	240	
	0·0010	0·0065	0·0913	27·0	250	$250 \cdot 10^{-5}$
	0·0033	0·0088	0·0655	75·2	290	

Die in der letzten Kolonne angeführten Werte K_S (Mittel) sind, wie es aus den angegebenen Messungs- und Rechnungsverfahren hervorgeht, die Konzentrations-Dissoziationskonstanten für 0·1 norm. Salzlösung. Wie schon erwähnt, sind die Werte von den thermodynamischen Konstanten nur unwesentlich verschieden.

2. Die katalytische Methode.

Die von Bredig und seinen Schülern[1]) studierte katalytische Zersetzung des Diazoessigesters eignet sich in gewissen Fällen vorzüglich

[1]) Bredig und Fraenckel, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 525 (1905); Fraenckel, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 202 (1907); Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 278 (1907).

zur Ermittelung der Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung. Nach den vorliegenden Daten können wir annehmen, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung mit der Konzentration der H^+-Ionen in verdünnter Lösung proportional ist. Dasselbe ist nach der Theorie der Salzwirkung[1] zu erwarten. Bei grösserer Salzkonzentration ergibt sich derselben Theorie entsprechend ein linearer Salzeffekt, der übrigens im Falle der Diazoessigesterzersetzung von ungewöhnlicher Grösse ist.

Salze wie die Choride und Nitrate sind zur Bestimmung des Salzeffekts ungeeignet, indem in der Gegenwart von solchen Salzen neben der Hauptreaktion:

$$N_2CH \,.\, COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_2(OH) \,.\, COOC_2H_5 + N_2$$

auch eine Aufnahme von Säure: HCl, HNO_3... also ein Verbrauch der H^+-Ionen stattfindet[2]. Wir haben aber gefunden, dass die Überchlorsäure nicht in dieser Weise reagiert, und dass somit der Salzeffekt bei Anwendung von Perchloraten bestimmt werden kann. K. O. Pedersen hat in dieser Weise mit $HClO_4$, als Katalysatorsäure und Zusatz von $NaClO_4$ und NH_4ClO_4 bis zur Konzentration 0·1 norm. gefunden, dass die Katalysenkonstante bei 15° C. durch den Ausdruck

$$k = 13{\cdot}5 + 20c \qquad (6)$$

dargestellt werden kann, wo c die Totalnormalität der Lösung an Elektrolyt bedeutet. Natürlich gilt diese Formel nur genau für die angewandten Salze, Abweichungen davon sind besonders mit verändertem Anion des zugefügten Salzes zu erwarten. Da alle von uns benutzten Lösungen nur etwa 0·01 norm. in bezug auf Salz waren, ist der Salzeffekt aber jedenfalls klein, und wir haben daher als Katalysenkonstante bei der Berechnung unserer Versuche in Übereinstimmung mit der

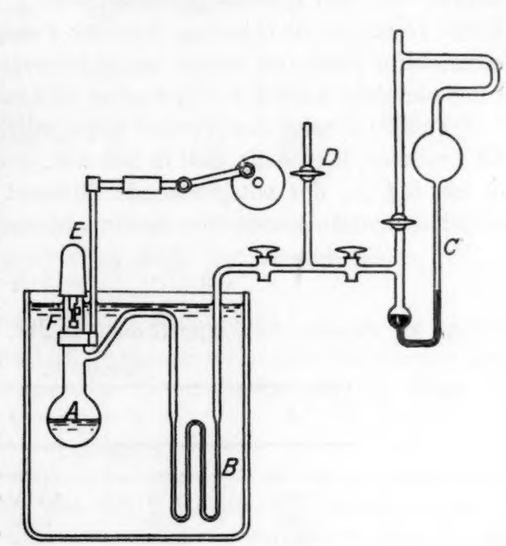


Fig. 2.

[1] Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).
[2] Bredig und Ripley, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 4015 (1907).

Formel $k = 13{\cdot}7$ benutzen können. Bei Anwendung dekadischer Logarithmen wird die Konstante $13{\cdot}7 \cdot 0{\cdot}4343 = 5{\cdot}95$. Dieser Wert fällt übrigens mit dem Fraenckelschen Wert genau zusammen.

Der bei unseren Versuchen benutzte Apparat, der auch für die Messung der Nitramidzersetzung angewandt wurde, ist in Fig. 2 abgebildet. 100 ccm der aus Überchlorsäure mit Überschuss an Base dargestellten Lösungen, worin die Pufferfunktion mit derjenigen der schon in den elektrometrischen Messungen angewandten Puffern ja ganz identisch ist, und wozu 1 ccm einer 20%igen alkoholischen Lösung von Diazoessigester zugesetzt war, wurden im Kolben A, der etwa 200 ccm fasste, im Thermostaten bei $15{\cdot}00 \pm 0{\cdot}01$ mechanisch geschüttelt. Der Kolben stand durch die 2 bis 3 mm lichte Glaskapillare B, deren Elastizität eine horizontale Bewegung von mehr als 1 cm des Kolbens erlaubte, mit dem Quecksilbermanometer C in Verbindung. Durch den Hahn D konnte Verbindung mit der Pumpe hergestellt werden. Der entwickelte Stickstoff wurde am Manometer gemessen, indem die Lösung vor dem Anfang des Versuches einige Minuten ausgepumpt wurde.

Tabelle 2 zeigt den Verlauf eines willkürlich gewählten Versuches: Es bedeuten hier t die Zeit in Minuten, p die Ablesung am Manometer in cm Hg, p_∞ der entsprechende Endwert der Ablesung und k die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion:

$$\log \frac{p_\infty - p_1}{p_\infty - p_2} = k(t_2 - t_1), \qquad (7)$$

indem log dekadische Logarithmen angibt.

Tabelle 2.

t	p	$p_\infty - p$	$10^6 k$
0	2·10	11·20	—
100	3·15	10·15	427
200	4·05	9·25	404
300	4·90	8·40	418
400	5·63	7·67	395
500	6·26	7·04	372
600	6·85	6·45	380
700	7·42	5·88	406
1340	10·11	3·19	415
∞	13·30	0	—
		Mittel:	402

Aus dem Mittelwert $k = 0{\cdot}000402$ berechnet sich die Wasserstoffionenkonzentration in diesem Versuch:

$$c_{H^+} = \frac{0{\cdot}000402}{5{\cdot}95} = 6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}.$$

In Tabelle 3 sind die Resultate sämtlicher Katalysenversuche angeführt.

Tabelle 3.

Base	C_S	C_B	$10^5 k$	$10^5 c_{H^+}$	$10^5 K_S$	K_S (Mittel)
Anilin	0·00495	0·00297	19·6	3·29	2·01	
	0·00792	0·00198	40·0	6·72	1·75	$1·9 \cdot 10^{-5}$
	0·00694	0·00296	27·0	4·55	1·98	
o-Toluidin	0·00620	0·00630	18·9	3·2	3·10	$3·05 \cdot 10^{-5}$
	0·00875	0·00375	40·2	6·8	3·00	
p-*Cl*-Anilin	0·00741	0·00347	97·6	16·4	8·2	
	0·00495	0·00396	60·8	10·2	8·5	$8·4 \cdot 10^{-5}$
	0·00991	0·00297	153	25·7	8·6	
m-*Cl*-Anilin	0·0125	0·00198	643	108	29	$29 \cdot 10^{-5}$
	0·0062	0·00198	355	60	29	
o-*Cl*-Anilin	0·0099	0·0184	510	85·7	182	
	0·00247	0·00900	221	37	165	
	0·00199	0·00368	335	56·3	167	$168 \cdot 10^{-5}$
	0·00124	0·00945	104	17·6	160	
	0·00074	0·00970	63	10·6	165	

Die *m*- und *p*-Toluidiniumionen sind so schwache Säuren, dass sie sich bei unserer Versuchstemperatur nicht gut messen lassen.

3. Vergleich der Ergebnisse.

In folgender Tabelle sind die nach der elektrometrischen und katalytischen Methode gefundenen mit 10^5 multiplizierten K_S-Werte zusammengestellt.

Tabelle 4.

Base	El. (etwa 19°)	Kat. (15°)	Mittel	andere Autoren	
p-Toluidin . . .	0·70	—	0·70	0·5 (18°)	0·7 (25°)
m-Toluidin . . .	1·5	—	1·5	2·2 (25°)	
Anilin	2·06	1·9	2·0	2·1 (18°)	
o-Toluidin. . . .	2·8	3·0	2·9	2·1 (15°)	3·9 (25°)
p-*Cl*-Anilin . . .	9·8	8·4	9·1	8·5 (25°)	
m-*Cl*-Anilin . . .	30	29	30	36 (25°)	
o-*Cl*-Anilin . . .	250	168	209		

Die beiden Methoden haben somit im grossen und ganzen zu übereinstimmenden Werten für K_S geführt, nur bei *o*-*Cl*-Anilin ist eine nicht unbeträchtliche Differenz vorhanden.

In der letzten Kolonne sind die Werte angeführt, die von anderen Autoren[1]) nach verschiedenen Methoden und unter verschiedenen Bedingungen gefunden worden sind. Diese Angaben sind meistens als Basendissoziationskonstanten k_B angegeben. Dieselben sind mit der Dissoziationskonstante der korrespondierenden Säure folgendermassen zusammengeknüpft: $K_S = \frac{K_W}{k_B}$, wo K_W die Dissoziationskonstante des Wassers bedeutet. Zur Umrechnung sind die von Michaelis[2]) mitgeteilten K_W-Werte benutzt.

III. Die Nitramidkatalyse.

Schon in der ersten Arbeit wurde über einige nitramidkatalytische Messungen berichtet, die mit Anilin als Katalysator ausgeführt worden waren. Das Prinzip der Methode: Messung der Geschwindigkeit der N_2O-Entwicklung in einem Nitramid enthaltenden Anilin-Anilinsalz-Puffer, wurde in der neuen Versuchsreihe unverändert beibehalten. Der für diese Messungen angewandte Apparat wurde aber wesentlich vereinfacht, indem die ursprüngliche, auf die Messung der Volumenvergrösserung eingerichtete Versuchsmethode durch die in Fig. 2 abgebildete, zur Bestimmung der Diazoessigesterkatalyse benutzte und auf Druckmessung basierte Einrichtung, ersetzt wurde.

Die Arbeitsweise, als dieser Apparat zu nitramidkatalytischen Messungen benutzt werden sollte, war wie folgt: 100 ccm der Pufferlösung wurden in A eingebracht. Etwa 0·062 g Nitramid (= $^1/_{1000}$ Mol) wurde in einem kleinen Platineimer abgewogen, der danach in eine besondere, im angeschliffenen Deckel befestigte Aufhängeeinrichtung angebracht wurde. Der Deckel wurde dann aufgesetzt und der ganze Apparat wurde, unter kräftigem Schütteln von A, 5 Minuten evakuiert. Der Versuch wurde eingeleitet durch magnetische Auslösung des Platineimers, der dann in die Lösung hineinfiel, wonach das Nitramid beinahe augenblicklich sich auflöste.

Die Berechnung des Versuchs geschah mit Hilfe der Formel (7), nach der die Versuchsdaten in allen Fällen gut übereinstimmende Reaktionskonstanten erster Ordnung (k) ergaben. Daraus berechnete sich — unter Berücksichtigung des spontanen Zerfalls, für den die Reaktionskonstante k_0 = 0·00038 bestimmt ist — die auf molare Ka-

[1]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 191 (1894); Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 385 (1898); Farmer und Warth, Journ. Chem. Soc. **85**, 1713 (1904); Lunden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 532 (1906); Denison und Steele, Journ. Chem. Soc. **89**, 999, 1386 (1906); Flürscheim, Journ. Chem. Soc. **97**, 96 (1910).

[2]) Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 23 (1922).

talysenkonzentration bezogene Katalysatorkonstante k_1, wie es in der früheren Arbeit gezeigt worden ist, durch den Ausdruck:

$$\log \frac{c_0}{c} = (k_0 + k_1 c_1)\, t = k t.$$

Die Konzentration c_1 des Katalysators (Anilin usw.) ist sehr nahe der stöchiometrischen Konzentration C_B derselben gleich. Doch ist im Falle der schwächeren, halogensubstituierten Basen wegen Dissoziation der anwesenden korrespondierenden Säure eine gewisse Korrektion anzubringen, die sich aus der bekannten Basenkonstante berechnen liess.

Die folgende Tabelle 5 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 5.

Base	C_S	C_B	$k - k_0$	k_1	k_1 (Mittel)
p-Toluidin . .	0·0025	0·0075	0·00834	1·11	
	0·0050	0·0050	0·00575	1·15	1·16
	0·00375	0·00375	0·00438	1·17	
	0·0025	0·0025	0·00301	1·20	
m-Toluidin . .	0·0027	0·0075	0·00476	0·634	
	0·0050	0·0050	0·00312	0·624	0·64
	0·00375	0·00375	0·00222	0·590	
	0·0025	0·0025	0·00182	0·725	
Anilin	0·0025	0·0075	0·00392	0·524	
	0·0050	0·0050	0·00262	0·52	0·54
	0·00325	0·00175	0·00100	0·56	
	0·0025	0·0025	0·00138	0·55	
o-Toluidin . .	0·0025	0·0075	0·00279	0·372	
	0·0050	0·0050	0·00188	0·376	0·38
	0·00375	0·00625	0·00234	0·374	
	0·0025	0·0025	0·00109	0·436	
p-*Cl*-Anilin . .	0·0025	0·0045	0·00100	0·221	
	0·0050	0·0040	0·00089	0·218	0·21
	0·0100	0·0020	0·00048	0·200	
m-*Cl*-Anilin . .	0·0025	0·0045	0·00030	0·064	
	0·0050	0·0040	0·00026	0·061	
	0·0025	0·0090	0·00081	0·089	
	0·0050	0·0080	0·00072	0·089	0·081
	0·0025	0·0090	0·00075	0·082	
	0·0050	0·0080	0·00069	0·085	
	0·0025	0·0050	0·00047	0·092	
	0·0050	0·0040	0·00038	0·088	
o-*Cl*-Anilin . .	0·0025	0·0090	0·00020	0·021	
	0·0050	0·0080	0·00017	0·018	0·018
	0·0025	0·0180	0·00029	0·016	
	0·0050	0·0160	0·00024	0·015	

Wir haben nun genügende Daten, um die gesuchte Abhängigkeit der Konstante der Nitramidkatalyse von der entsprechenden Basen- oder Säurekonstante zu berechnen. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 6 gesammelt.

Tabelle 6.

Base	$K_S \cdot 10^5$	$6 + \log K_S$	k_1	$2 + \log k_1$	$K_S^{0.75} k_1$
p-Toluidin . .	0·70	0·85	1·16	2·06	$1{\cdot}59 \cdot 10^{-4}$
m-Toluidin . .	1·5	1·18	0·64	1·81	$1{\cdot}59 \cdot 10^{-4}$
Anilin	2·0	1·30	0·54	1·73	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-4}$
o-Toluidin . .	2·9	1·46	0·38	1·60	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$
p-Cl-Anilin . .	9·1	1·96	0·21	1·32	$1{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$
m-Cl-Anilin . .	30	2·48	0·081	0·91	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$
o-Cl-Anilin . .	209	3·32	0·018	0·26	$1{\cdot}78 \cdot 10^{-4}$
				Mittel:	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-4}$

Diese Zusammenstellung zeigt uns folgendes. Die Nitramidkatalyse nimmt — ganz wie in dem früher untersuchten Fall der Katalyse durch Säureanionen — mit abnehmendem K_S, d. h. mit zunehmender Stärke der katalysierenden Base stetig zu. Die Beziehung zwischen den beiden Grössen lässt sich durch eine Beziehung von ähnlicher Form wie im früheren Fall darstellen. Die eingehenden Zahlenwerte sind aber etwas verschieden. Während für die Anionenkatalyse:

$$k_1 K_S^{0.83} = 6{\cdot}2 \cdot 10^{-5} \qquad (8)$$

gefunden wurde, ist für die Katalyse der NH_2-Basen die Beziehung:

$$k_1 K_S^{0.75} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4} \qquad (9)$$

gültig. Die Ergebnisse der Messungen sind durch Fig. 3, wo $\log K_S$ als Abszisse und $\log k_1$ als Ordinate aufgetragen sind, illustriert. Die voll aufgezogene Gerade entspricht der Gleichung (9), und die Figur zeigt, dass die experimentellen Punkte durch diese Gerade gut darstellbar sind. Zum Vergleich ist die früher bestimmte Katalysengerade der Anionenkatalyse, der Formel (8) entsprechend — punktiert —, eingetragen. Wir ersehen, dass die Katalyse der beiden Katalysatorarten tatsächlich einander sehr naheliegend sind.

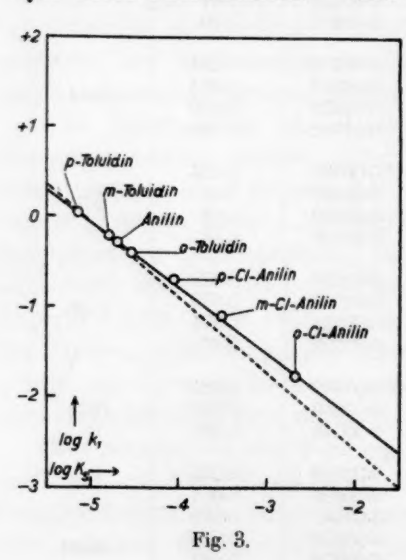


Fig. 3.

IV. Diskussion.

Schon in der ersten Arbeit wurde darauf aufmerksam gemacht, dass das Anilinmolekül und das Azetation, deren Basenkonstante praktisch gleich sind, auch praktisch gleichen katalytischen Effekt ausüben. Die neuen Messungen bestätigen diesen Befund und zeigen ausserdem, dass überhaupt im Gebiete zwischen $K_S = 3 \cdot 10^{-5}$ und $3 \cdot 10^{-6}$ die Katalysekurven für NH_2-Basen und Karbonsäureanionen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Nur die Messungen mit den schwächeren, halogensubstituierten Basen haben festgesetzt, dass die Katalysenfunktionen der beiden Reihen doch nicht ganz identisch sind.

Man kann nun fragen, ob eine Übereinstimmung wie die hier gefundene vom Standpunkt der früher für die Katalyse entwickelten theoretischen Ansichten zu erwarten wäre. Diese Frage steht natürlich auch in enger Verbindung mit der früher gefundenen Gleichheit der Katalyse für die Anionen der ein- und zweibasischen Karbonsäuren.

Nach den gegebenen Gesichtspunkten für die Nitramidkatalyse ist diese nicht direkt mit der Basenkonstante, d. h. der basischen Gleichgewichtskonstante, sondern vielmehr mit der Geschwindigkeitskonstante k_a des Assoziationsvorgangs zusammengeknüpft. Die beiden hier genannten Konstanten stehen zueinander und zu der Geschwindigkeitskonstante k_d des Dissoziationsvorgangs in der Beziehung: $K_B = \frac{k_a}{k_d}$. Eine stetige Abhängigkeit der Nitramidkatalyse von der Basenkonstante ist daher nur dann zu erwarten, wenn k_a und k_d stetige Funktionen von K_B sind, so wie es innerhalb derselben Katalysatorgruppen wahrscheinlich der Fall ist.

Dazu kommt nun ferner der Einfluss der statistischen Verhältnisse. Für das Anilinium sind zwei Formeln möglich:

$$[C_6H_5 . NH_2]H^+ \quad \text{und} \quad [C_6H_5 . NH_3]^+.$$

Die erstere entspricht einer einbasischen Säure, indem dem dritten an der NH_2-Gruppe als Ion angelagerten Wasserstoffatom als dem einzig inogenen eine Sonderstellung beigelegt wird. Die zweite gibt aber die Formel einer dreibasischen Säure an, in der alle drei H-Atome mit gleicher Leichtigkeit als Ionen abdissoziert werden können. Dem ersten Fall entspricht der statistische Faktor 1, dem zweiten, der wohl am wahrscheinlichsten ist, der Faktor 1/3.

Ebenso sind auch für die Karbonsäuren zwei Möglichkeiten vorhanden. Das Acetation z. B. kann entweder, in Übereinstimmung mit

der gewöhnlichen strukturchemischen Auffassung, als $\left[CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O-\end{smallmatrix}\right]$ geschrieben werden, in welchem Falle nur eine Stelle im Ion mit Wasserstoff zu besetzen ist. Oder die beiden Säurestoffatome sind gleichwertig, und die Konfiguration folgendermassen: $\left[CH_3C\begin{smallmatrix}O\\ O\end{smallmatrix}\right]^-$ zu formulieren, eine Formel, die ausserhalb des Rahmens der gewöhnlichen Strukturchemie liegt. Im ersten Fall haben wir mit dem statistischen Faktor 1, im zweiten Fall mit 2 zu rechnen.

Wären die für die Katalyse massgebenden Verhältnisse sonst gleich, dann würden wir nach den wahrscheinlichsten statistischen Faktoren auf eine verschiedene Katalyse des Anilins und des Azetations schliessen, indem für die erstere $3\,K_B$ und für die letztere $^1/_2\,K_B$ die in der Katalysenformel einzusetzenden Basenkonstanten sind. Das Anilin sollte also ein viel aktiverer Katalysator als das Acetation sein. Dies entspricht ganz den Überlegungen, die uns in der ersten Abhandlung zur Annahme eines statistischen Verhältnisses 4 : 1 für die Wirkung der ein- und zweiwertigen Anionen zweibasischer Karbonsäuren geführt haben.

Während aber im Falle der Karbonsäureionen die Einführung dieser statistischen Korrektur die experimentellen Ergebnisse in Übereinstimmung bringen, finden wir nun im Falle der NH_2^+-Basen eine annähernde Übereinstimmung mit den Anionen der einbasischen Karbonsäuren, schon bei den nicht statistisch korrigierten Daten. Eine solche Verschiedenheit in den Katalysengesetzen der verschiedenen Gruppen kann aber nicht wundernehmen, denn wie schon in der ersten Abhandlung betont, ist es nicht zu erwarten, dass die Beziehung zwischen Gleichgewichts- und kinetischen Konstanten für die verschiedenen elektrischen Ladungstypen den Säuren-Basengleichgewichten gleich sein sollte. Wir müssen vielmehr erwarten, dass dieselbe Gleichgewichtskonstante in den verschiedenen Säure-Basengruppen als Resultat ungleicher kinetischen Assoziations- und Dissoziationskonstante herauskommt.

Tieferes Eindringen in diese Verhältnisse ist auf Grundlage des hier vorliegenden Tatsachenmaterials nicht möglich. Wir wollen aber auf dieselben Probleme in Verbindung mit der Mitteilung weiterer Versuchsresultate zurückkommen.

Schliesslich sei noch auf einem Punkt von besonderem Interesse aufmerksam gemacht. Die in den beiden vorliegenden Arbeiten über die Nitramidzersetzung festgestellte Tatsache, dass die hier auftretende Katalyse als eine zur Stärke der Base in zahlenmässiger Abhängigkeit

stehende Basenkatalyse aufgefasst werden kann, ist, als bisher einzigstehende Erscheinung, wohl an sich, besonders bemerkenswert. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die an der Nitramidkatalyse beobachteten Erscheinungen nicht einzigstehend, sondern ganz allgemeinen Charakters sind, und dass die scheinbare Eigenart des Falles nur durch die in experimenteller Hinsicht besonders günstigen Verhältnisse bedingt ist. Diese Erkenntnis zeigt uns aber die nitramidkatalytischen Erscheinungen in einem ganz neuen Licht. Wir erkennen, dass es nur als ein besonderes Beispiel allgemeiner katalytischen Gesetze der Säuren und Basen angesehen werden kann, nach dem die katalytischen Phänomene nach zahlenmässigen Gesetzen durch Säure- und Basenmoleküle und nicht, wie bisher angenommen, prinzipiell durch die Wirksamkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen erfolgen. Auf diese wichtigen Ergebnisse, deren Grundlage von der der sogenannten dualistischen Theorie der Katalyse durchaus verschieden ist, die aber mit der neueren Auffassung des Säure-Basengleichgewichts[1]) in nahem Zusammenhang stehen, soll aber zuerst in einer nachfolgenden Arbeit näher eingegangen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Basenkonstante einer Reihe von organischen NH_2-Basen wurde nach der elektrometrischen und der kinetischen Methode der Diazoessigesterzersetzung bestimmt.

2. Die Nitramidkatalyse derselben Basen wurde gemessen. Es wurde gefunden, dass die Katalyse recht nahe, aber nicht ganz demselben Gesetz folgt, das früher für die Katalyse durch Anionen der Karbonsäuren aufgestellt worden ist.

[1]) Brönsted, Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **43**, 718 (1923); Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925).

Kopenhagen, Juni 1925.

Die Leitfähigkeit einiger mittelstarker Säuren in Methylalkohol und ihre katalytische Wirkung.

Von

Heinrich Goldschmidt und Harald Aarflot.

(Mitgeteilt von H. Goldschmidt.)

(Eingegangen am 20. 6. 25.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen[1]) haben wir die Leitfähigkeiten dreier mittelstarker Säuren in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol untersucht. Die Reinigung des Methylalkohols, der wieder von Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag, Stockholm, bezogen war, geschah nach den früher beschriebenen Methoden, ebenso war die Versuchsanordnung dieselbe wie früher. Zur Berechnung von λ_∞ der Säuren ging ich, wie früher, von den Leitfähigkeiten der betreffenden Natriumsalze aus, die bis zur Verdünnung $v = 2560$ gemessen wurde. Von den Werten von $v = 160$ ausgehend, berechneten wir λ_∞ der Salze nach der $\sqrt[3]{}$-Formel, wie bei den früheren Arbeiten. Um λ_∞ der Säure zu finden, wurde nach dem Ergebnisse der Arbeit von H. Goldschmidt und Peter Dahll[2]) zu dem λ_∞ des Natriumsalzes 100 zuaddiert. λ_∞ der wasserhaltigen Säuren wurde in der Weise gefunden, dass die Differenz der λ_∞ von HCl und der betreffenden Säure von dem λ_∞ einer Salzsäure vom Wassergehalte n abgezogen wurde. Eventuell wurden die Leitfähigkeitswerte nach der früher gegebenen Formel, die die Abhängigkeit von λ_∞ von n ausdrückt, berechnet.

Wir haben überall λ_∞ nach der Kubikwurzelformel extrapoliert, ohne dass wir die Berechtigung der Quadratwurzelformel, die nun von vielen Seiten, zuletzt von P. Walden[3]), bevorzugt wird, bestreiten wollen. Da bis jetzt aber bei allen Leitfähigkeitsarbeiten, die aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangen sind, die Kubikwurzelformel angewendet ist, so ist sie auch hier der Einheitlichkeit wegen gebraucht worden. Sie liefert so gut übereinstimmende Werte, dass hier wohl unzweifelhaft eine Gesetzmässigkeit vorliegen muss, und es wird wohl einmal

---

[1]) H. Goldschmidt und F. Aas, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 423 (1923).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 1 (1925).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 297 (1925).

die Umrechnung der $\sqrt[3]{}$-Werte zu den theoretisch richtigeren $\sqrt[2]{}$-Werten gefunden werden.

In den folgenden Tabellen, die unsere Versuchsresultate enthalten, ist zunächst der Dissoziationsgrad, in gewöhnlicher Weise als $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ berechnet, ebenso ist die Affinitätskonstante K daraus nach Ostwalds Verdünnungsgesetz berechnet. Weiter aber wurde versucht, nach Bjerrums Theorie den wahren Dissoziationsgrad α und die wahre Affinitätskonstante K_0 zu berechnen. Dazu wurden zunächst die Leitfähigkeitskurven von HCl in Methylalkohol benutzt. Diese sind, wie sich aus der Abhandlung von Goldschmidt und Dahll[1]) ergibt, für die verschiedenen Werte von n und λ_∞, wenn man von der Gleichung

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 1 - a\sqrt[3]{c} \qquad (1)$$

ausgeht, folgende:

$$n = 0 \quad \frac{\lambda_v}{204{\cdot}2} = 1 - 1{\cdot}1 \sqrt[3]{c}$$

$$n = 0{\cdot}05 \quad \frac{\lambda_v}{187{\cdot}1} = 1 - 1{\cdot}098 \sqrt[3]{c}$$

$$n = 0{\cdot}1 \quad \frac{\lambda_v}{174{\cdot}9} = 1 - 1{\cdot}1 \sqrt[3]{c}$$

$$n = 0{\cdot}5 \quad \frac{\lambda_v}{136{\cdot}5} = 1 - 1{\cdot}12 \sqrt[3]{c}$$

$$n = 1{\cdot}0 \quad \frac{\lambda_v}{121{\cdot}4} = 1 - 1{\cdot}056 \sqrt[3]{c}$$

$$n = 2{\cdot}0 \quad \frac{\lambda_v}{113{\cdot}4} = 1 - 1{\cdot}009 \sqrt[3]{c}$$

$$n = 3{\cdot}0 \quad \frac{\lambda_v}{108{\cdot}4} = 1 - 0{\cdot}904 \sqrt[3]{c}\,.$$

Die Werte für a halten sich demnach bis $n = 0{\cdot}5$ ungefähr konstant, um nachher mit steigendem n abzunehmen.

Um α aus dem „Leitfähigkeitskoeffizienten" $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zu berechnen, wird nach Bjerrum zunächst in der obigen Formel für HCl für c das Produkt von $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ mit der Konzentration der zu untersuchenden Säure eingesetzt. Man erhält so einen Wert α, der sich nach zweimaligem Einsetzen in Gleichung (1) nicht mehr wesentlich ändert. Auf diese Weise soll man dem wahren Dissoziationsgrad der Säure α nahe kommen.

[1]) Loc. cit.

Diese wahren α-Werte sind von Bedeutung bei der Berechnung der katalytischen Wirkung der Säuren.

Um endlich die wahre Affinitätskonstante der Säuren kennen zu lernen, müssen die Aktivitätskoeffizienten der Ionen eingeführt werden. Man erhält:

$$K_0 = \frac{c\,\alpha^2}{1-\alpha} \cdot f_H \cdot f_X .$$

Nun soll die Beziehung bestehen: $\log f_H + \log f_X = -k\sqrt[3]{c \cdot \alpha}$.

Daraus folgt:

$$-\log K_0 = -\log c - 2\log\alpha + \log(1-\alpha) + k\sqrt[3]{c\,\alpha}. \qquad (2)$$

k ist die sogenannte Aktivitätskonstante. Um diese zu finden, wurden immer zwei Werte von c und α miteinander kombiniert und daraus k berechnet, also z. B. die Werte für:

$$c = 0{\cdot}1 \text{ und } c = 0{\cdot}025, \qquad c = 0{\cdot}05 \text{ und } c = 0{\cdot}0125.$$

Näheres über die Berechnung von k ist weiter unten mitgeteilt.

1. Trichlorbuttersäure.

Die Leitfähigkeit von Trichlorbuttersäure in Methylalkohol ist schon früher einmal untersucht worden[1]. Da spätere im hiesigen Laboratorium vorgenommene Versuche über denselben Gegenstand etwas abweichende Werte ergaben, haben wir eine neuerliche Untersuchung vorgenommen, die die ersten Resultate bestätigte, aber eine grössere Variation der Wassergehalte aufweisen konnte.

Die Säure war von Kahlbaum bezogen und noch einmal durch Destillation im Vakuum gereinigt. Ihr Reinheitsgrad wurde durch Titration geprüft. Zunächst wurde die Leitfähigkeit des Natriumsalzes, dessen Lösung durch Mischung äquivalenter Methylalkohollösungen von Säure und Natrium bereitet war, untersucht.

Tabelle 1. Leitfähigkeit von Natriumtrichlorbutyrat in absolutem Methylalkohol.

Spez. Leitfähigkeit des Alkohols $5 \cdot 10^{-7}$ bis $8 \cdot 10^{-7}$.

c	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	λ_∞ Mittel
0·0975	42·9	51·0	58·6	64·8	70·7	75·5	79·5	82·9	85·6	94·4	95·6	96·1	95·4
0·0917	43·5	51·8	58·7	65·4	70·3	76·0	79·9	83·0	85·9	96·0	95·3	96·1	[95·8]
0·0977	42·8	50·9	58·5	64·6	70·3	75·4	79·4	82·8	85·2	95·1	95·4	95·0	95·2
0·1	42·5	50·4	58·1	64·2	69·7	75·1	79·0	82·5	85·0	94·9	95·0	94·9	94·9
0·1	42·5	50·4	58·2	64·2	69·7	75·2	78·9	82·3	84·9	94·8	94·7	95·0	94·8
												λ_∞ im Mittel:	95·1

[1] H. Goldschmidt und A. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 30 (1912).

Unter c ist die anfängliche Normalität der Lösung zu verstehen, die nicht immer genau gleich 0·1 war. Die in der Tabelle angegebenen Volumina (10, 20 usw.) sind dann entsprechend zu korrigieren. Für λ_∞ der Säure in absolutem Methylalkohol ist **195** zu setzen, entsprechend dem von Goldschmidt und Dahll gefundenen Unterschied zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten für Natrium- und Wasserstoffion.

In den folgenden Tabellen sind die Leitfähigkeitsversuche in wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol enthalten. Die Berechnung der wahren Affinitätsgrösse K_0 erfolgte nach der oben gegebenen Formel (2), k, die Aktivitätskonstante, liess sich bei der verhältnismässig geringen Dissoziation der Säure schwer genau berechnen. Die Konstanz bei Berechnung von k liess zu wünschen übrig. Alle k-Werte sind auffallend klein, viel kleiner als bei Trichloressigsäure und Pikrinsäure, bei welchen beiden k_0 gleich etwa 2 gefunden wurde.

Unter c ist die wahre, durch Titration bestimmte Anfangskonzentration der Lösungen zu verstehen. Die Volumina sind dann wieder entsprechend zu korrigieren.

Tabelle 2. $n = 0$. $\lambda_\infty = 195$. $k = 1{\cdot}29$.

$c = 0{\cdot}1005$ | $c = 0{\cdot}1016$

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^3$	$K\cdot 10^6$	$\alpha\cdot 10^3$	$K_0\cdot 10^7$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^3$	$K\cdot 10^6$	$\alpha\cdot 10^3$	$K_0\cdot 10^7$
10	0·6266	3·213	1·041	3·483	9·92	10	0·6212	3·186	1·035	3·454	9·86
20	0·8804	4·515	1·029	4·848	9·86	20	0·8765	4·495	1·031	4·828	9·87
40	1·241	6·364	1·024	6·777	9·86	40	0·233	6·323	1·022	6·734	9·83
80	1·7525	8·987	1·023	9·502	9·89	80	1·746	8·953	1·027	9·452	9·92

K Mittel $= 1{\cdot}039\cdot 10^{-6}$ | K_0 Mittel $= 9{\cdot}88\cdot 10^{-7}$

Tabelle 3. $n = 0{\cdot}032$. $\lambda_\infty = 182{\cdot}8$. $k = 1{\cdot}25$.

$c = 0{\cdot}102$ | $c = 0{\cdot}1011$

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^3$	$K\cdot 10^6$	$\alpha\cdot 10^3$	$K_0\cdot 10^6$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^3$	$K\cdot 10^6$	$\alpha\cdot 10^3$	$K_0\cdot 10^6$
10	0·6222	3·412	1·191	3·707	1·142	10	0·6245	3·426	1·190	3·722	1·142
20	0·8773	4·811	1·186	5·176	1·142	20	0·8864	4·862	1·201	5·231	1·156
40	1·231	6·752	1·171	7·202	1·132	40	1·246	6·834	1·188	7·292	1·148
80	1·764	9·676	1·205	10·25	1·169	80	1·762	9·665	1·192	10·23	1·156

K Mittel $= 1{\cdot}19\cdot 10^{-6}$ | K_0 Mittel $= 1{\cdot}148\cdot 10^{-6}$

Tabelle 4. $n = 0{\cdot}1045$. $\lambda_\infty = 165{\cdot}7$. $k = 1.25$.

$c = 1{\cdot}1002$						$c = 0{\cdot}1$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^6$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^6$
10	0·6617	3·994	1·604	4·357	1·535	10	0·6612	3·991	1·599	4·354	1·531
20	0·9343	5·638	1·601	6·089	1·540	20	0·9361	5·650	1·605	6·102	1·543
40	1·318	7·956	1·598	8·515	1·543	40	1·323	7·982	1·606	8·543	1·549
80	1·866	11·26	1·608	11·96	1·561	80	1·863	11·24	1·590	11·94	1·547
K Mittel $= 1{\cdot}60 \cdot 10^{-6}$						K_0 Mittel $= 1{\cdot}544 \cdot 10^{-6}$					

Tabelle 5. $n = 0{\cdot}5$. $\lambda_\infty = 127{\cdot}3$. $k = 1{\cdot}16$.

$c = 0{\cdot}1013$						$c = 0{\cdot}1006$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^6$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^3$	$K \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^6$
10	0·8558	6·723	4·61	7·486	4·485	10	0·8674	6·814	4·69	7·59	4·575
20	1·205	9·464	4·58	9·896	4·471	20	1·222	9·600	4·68	10·53	4·547
40	1·703	13·38	4·59	14·55	4·491	40	1·724	13·54	4·68	14·72	4·568
80	2·400	18·85	4·59	20·30	4·492	80	2·438	19·15	4·70	20·62	4·604
K Mittel $= 4{\cdot}64 \cdot 10^{-6}$						K_0 Mittel $= 4{\cdot}53 \cdot 10^{-6}$					

Tabelle 6. $n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 112{\cdot}2$. $k = 1{\cdot}29$.

$c = 0{\cdot}1026$						$c = 0{\cdot}1037$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^6$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^6$
10	1·131	1·008	1·053	1·134	9·76	10	1·124	1·002	1·051	1·127	9·74
20	1·594	1·420	1·050	1·575	9·81	20	1·578	1·407	1·041	1·560	9·68
40	2·237	1·993	1·040	2·183	9·78	40	2·213	1·972	1·029	2·160	9·68
80	3·150	2·807	1·040	3·042	9·85	80	3·125	2·784	1·034	3·027	9·85
K Mittel $= 1{\cdot}042 \cdot 10^{-5}$						K_0 Mittel $= 9{\cdot}77 \cdot 10^{-6}$					

Tabelle 7. $n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 104{\cdot}2$. $k = 1{\cdot}25$.

$c = 0{\cdot}0987$						$c = 0{\cdot}1018$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	1·809	1·736	3·026	1·987	2·773	10	1·789	1·717	3·05	1·967	2·796
20	2·539	2·437	3·00	2·743	2·777	20	2·519	2·417	3·047	2·722	2·815
40	3·557	3·414	2·977	3·794	2·785	40	3·525	3·383	3·015	3·765	2·838
80	4·949	4·750	2·920	5·199	2·749	80	4·910	4·712	2·966	5·165	2·787
160	6·923	6·643	2·916	7·379	2·764	100	6·808	6·591	2·959	7·146	2·804
K Mittel $= 2{\cdot}98 \cdot 10^{-5}$						K_0 Mittel $= 2{\cdot}79 \cdot 10^{-5}$					

Tabelle 8. $n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 99{\cdot}2$. $k = 1{\cdot}23$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^4$	$K_0 \cdot 10^5$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
$c = 0{\cdot}1020$						$c = 0{\cdot}1020$					
10	2·487	2·507	6·58	2·880	5·806	10	2·487	2·507	6·58	2·880	5·806
20	3·472	3·501	6·48	3·949	5·701	20	3·472	3·501	6·48	3·949	5·701
40	4·840	4·880	6·38	5·426	5·790	40	4·837	4·876	6·37	5·426	5·790
80	6·707	6·760	6·25	7·401	5·711	80	6·713	6·767	6·26	7·401	5·711
160	9·297	9·372	6·18	10·16	5·734	160	9·32	9·397	6·21	10·16	5·734
K Mittel $= 6{\cdot}38 \cdot 10^{-5}$						K_0 Mittel $= 5{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$					

2. Trichloressigsäure.

Die von Kahlbaum bezogene Säure wurde nochmals der Vakuumdestillation unterworfen. Bei der Bereitung der methylalkoholischen Lösungen musste schnell vorgegangen werden, da die Selbstveresterung der Säure in Methylalkohol bei grösseren Konzentrationen nicht unbeträchtlich ist. Zunächst wurde die Leitfähigkeit des Natriumtrichloracetats in Methylalkohol bestimmt, um das λ_∞ der Säure berechnen zu können.

Tabelle 9. Leitfähigkeit des Natriumtrichloracetats in absolutem Methylalkohol.

c	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	λ_∞ Mittel
0·05393	—	53·1	60·3	66·9	72·6	77·9	81·4	84·6	86·9	96·3	96·0	96·2	96·2
0·09467	46·3	54·4	61·6	67·9	73·7	78·2	81·1	84·9	87·5	95·6	96·2	97·2	96·3
0·04733	—	54·4	61·5	68·2	74·1	78·5	82·1	84·9	87·5	95·6	96·1	96·9	96·2
0·1147	44·0	52·2	59·8	66·5	72·3	77·1	81·2	84·2	86·7	96·2	96·5	96·1	96·3
												λ_∞ im Mittel:	96·2

Für die freie Säure in absolutem Methylalkohol ist demnach zu setzen $\lambda_\infty = \mathbf{196{\cdot}2}$, für die Säure in wasserhaltigen Alkoholen sind die entsprechend verminderten Werte zu nehmen.

Tabelle 10. $n = 0$. $\lambda_\infty = 196{\cdot}2$. $k = 2{\cdot}0$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
$c = 0{\cdot}1004$						$c = 0{\cdot}1$					
10	2·413	1·230	1·537	1·403	1·196	10	2·424	1·235	1·545	1·409	1·206
20	3·350	1·707	1·489	1·915	1·191	20	3·366	1·716	1·497	1·925	1·191
40	4·661	2·375	1·451	2·626	1·191	40	4·68	2·385	1·457	2·657	1·196
80	6·475	3·300	1·414	3·604	1·196	80	6·504	3·313	1·419	3·618	1·192
160	9·043	4·609	1·397	4·979	1·199						
320	12·606	6·425	1·384	6·892	1·210						

Tabelle 10a. $n = 0$. $\lambda_\infty = 196{\cdot}2$. $k = 2{\cdot}0$. $c = 0{\cdot}1006$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	2·407	1·227	1·534	1·400	1·204
20	3·340	1·702	1·483	1·909	1·182
40	4·650	2·370	1·447	2·621	1·188
80	6·489	3·307	1·423	3·613	1·196
160	9·040	4·607	1·398	4·979	1·192
320	12·63	6·437	1·391	6·892	1·220
640	17·45	8·894	1·363	9·44	1·212

Aus allen drei Reihen: $K = 1{\cdot}43 \cdot 10^{-5}$ K_0 Mittel $= 1{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 11[1]). $n = 0{\cdot}05$. $\lambda_\infty = 179{\cdot}1$. $k = 1{\cdot}86$. $c = 0{\cdot}1006$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	2·445	1·365	1·900	1·565	1·592
20	3·402	1·900	1·851	2·142	1·520
40	4·740	2·646	1·809	2·938	1·545
80	6·608	3·869	1·776	4·044	1·522
160	9·219	5·147	1·756	5·580	1·538
320	7·177	7·172	1·744	7·706	1·548

K Mittel $= 1{\cdot}81 \cdot 10^{-5}$ K_0 Mittel $= 1{\cdot}53 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 12[1]). $n = 0{\cdot}1045$. $\lambda_\infty = 166{\cdot}9$. $k = 1{\cdot}96$. $c = 0{\cdot}1$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	2·547	1·526	2·365	1·763	1·830
20	3·527	2·113	2·275	2·398	1·822
40	4·904	2·980	2·225	3·282	1·826
80	6·817	4·085	2·175	4·499	1·825
160	9·460	5·674	2·129	6·175	1·829
320	13·19	7·903	2·120	8·513	(1·844)

K Mittel $= 2{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$ K_0 Mittel $= 1{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 13. $n = 0{\cdot}503$. $\lambda_\infty = 128{\cdot}5$. $k = 1{\cdot}63$.

$c = 0{\cdot}1019$						$c = 0{\cdot}10065$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^5$	$K_0 \cdot 10^5$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	3·286	2·557	6·837	3·057	5·678	10	3·295	2·564	6·790	3·063	5·688
20	4·558	3·547	6·645	4·143	5·636	20	4·574	3·560	6·614	4·155	5·649
40	6·320	4·918	6·481	5·629	5·575	40	6·339	4·933	6·441	5·644	5·570
80	8·760	6·817	6·352	7·669	5·591	80	8·791	6·842	6·321	7·695	5·568
160	12·13	9·439	6·264	10·46	5·651	160	12·18	9·479	6·244	10·50	5·594
320	16·71	13·02	6·189	14·25	5·649	320	16·83	13·10	6·213	14·33	5·653

K Mittel $= 6{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$ K_0 Mittel $= 5{\cdot}62 \cdot 10^{-5}$

[1]) Mittel aus 2 Versuchsreihen.

Tabelle 14[1]. $n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 113{\cdot}4$. $k = 1{\cdot}6$.

$c = 0{\cdot}1000$

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	4·463	3·936	1·612	4·787	1·293
20	6·147	5·421	1·553	6·417	1·281
40	8·466	7·467	1·506	8·645	1·270
80	11·656	10·28	1·472	11·68	1·271
160	15·99	14·10	1·447	15·76	1·276
320	21·80	19·23	1·430	21·18	1·290

K Mittel $= 1{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$ K_0 Mittel $= 1{\cdot}28 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15. $n = 2{\cdot}0$ $\lambda_\infty = 105{\cdot}4$. $k = 1{\cdot}7$.

$c = 0{\cdot}1002$ | $c = 0{\cdot}1006$

v	λ_∞	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^5$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	6·978	6·620	4·703	8·322	3·423	10	7·011	6·652	4·768	8·361	3·468
20	9·525	9·037	4·498	11·00	3·448	20	9·559	9·070	4·550	11·04	3·447
40	13·00	12·33	4·347	14·60	3·420	40	13·03	12·36	4·383	14·65	3·451
80	17·61	16·72	4·198	19·34	3·433	80	17·63	16·73	4·225	19·36	3·453
160	23·66	22·45	4·069	25·45	3·455	160	23·62	22·41	4·069	25·40	3·442
320	31·30	29·70	3·928	33·08	3·446	320	31·24	29·64	3·924	33·01	3·441

K Mittel $= 4{\cdot}30 \cdot 10^{-10}$ | K_0 Mittel $= 3{\cdot}443 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 16. $n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 100{\cdot}4$. $k = 1{\cdot}7$.

$c = 0{\cdot}1020$ | $c = 0{\cdot}1017$

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	9·726	9·687	10·60	12·26	7·075	10	9·754	9·815	10·63	12·30	7·213
20	13·17	13·12	10·10	16·04	7·102	20	13·17	13·11	10·06	16·02	7·073
40	17·72	17·65	9·65	20·96	7·152	40	17·73	17·66	9·62	20·96	7·131
80	23·50	23·41	9·12	27·12	7·117	80	23·56	23·49	9·15	27·21	7·153
160	30·85	30·73	8·69	34·84	7·125	160	30·94	30·81	8·72	34·93	7·151
320	39·58	39·42	8·18	43·86	7·050	320	39·71	39·55	8·22	44·10	7·127

K Mittel $= 9{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ | K_0 Mittel $= 7{\cdot}12 \cdot 10^{-4}$

3. Pikrinsäure.

Für diese Säure liegen schon einige Messungen von H. Goldschmidt und A. Thuesen[1]) vor. Die Leitfähigkeit in absolutem Methylalkohol wurde auch von Bjerrum und Zechmeister geprüft und in Übereinstimmung mit den früheren Resultaten gefunden. Wir haben

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 30 (1912).

eine grössere Reihe von Methylalkoholen mit und ohne Wasserzusatz als Lösungsmittel untersucht. Die Pikrinsäure war aus dem reinsten Handelspräparat durch Umkristallisieren aus heissem Wasser bereitet. Zunächst wurde, um λ_∞ sicher zu haben, das Natriumsalz, über das schon Messungen von H. Goldschmidt und F. Aas[1]) vorliegen, noch einmal in absolutem Methylalkohol gemessen.

Tabelle 17.
Leitfähigkeit von Natriumpikrat in absolutem Methylalkohol.
Spez. Leitfähigkeit des Alkohols $5 \cdot 10^{-7}$.

c	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	λ_∞ Mittel
0·05	54·5	62·6	69·5	75·3	80·4	84·6	88·2	91·0	100·4	101·5	101·9	101·3
0·05	54·5	62·6	69·3	75·1	80·5	84·7	88·0	91·1	101·0	100·8	102·0	101·3

Dies stimmt mit dem früher gefundenen $\lambda_\infty = 101{\cdot}1$ gut überein. Letztere Zahl wurde der Berechnung zugrunde gelegt.

Die in den folgenden Tabellen über die Leitfähigkeiten von Pikrinsäurelösungen gegebenen Zahlen sind die Mittelwerte von je zwei fast völlig übereinstimmenden Versuchsreihen.

Tabelle 18. $n = 0$. $\lambda_\infty = 201{\cdot}1$. $k = 2$.
$c = 0{\cdot}1$

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	9·323	4·640	2·255	5·780	1·549
20	12·81	6·368	2·165	7·694	1·558
40	17·48	8·690	2·067	10·22	1·549
80	23·85	11·86	1·996	13·65	1·557
160	32·12	15·98	1·898	18·05	1·538
320	43·25	21·50	1·842	23·89	1·543
640	57·17	28·44	1·766	31·13	1·531

K_0 Mittel $= 1{\cdot}547 \cdot 10^{-4}$

In den folgenden Tabellen 19 bis 23 sind die zwei Versuchsreihen nebeneinander angeführt, α und K_0 sind aus den Mittelwerten berechnet.

[1]) Loc. cit.

Tabelle 19. $n = 0.032$. $\lambda_\infty = 188.0$. $k = 2$.

$c = 0.1$				$c = 0.1$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	9·536	5·048	2·684	10	9·521	5·040	2·675	6·332	1·829
20	13·04	6·901	2·557	20	13·02	6·896	2·554	8·386	1·837
40	17·82	9·432	2·456	40	17·79	9·420	2·449	11·15	1·830
80	24·11	12·76	2·334	80	24·08	12·75	2·329	14·75	1·814
160	32·70	17·31	2·265	160	32·70	17·31	2·265	19·62	1·827
320	43·77	23·17	2·184	320	43·73	23·15	2·179	25·80	1·826
640	57·62	30·50	2·092	640	57·54	30·46	2·085	33·43	1·810
1280	73·91	39·12	1·964	1280	73·78	39·06	1·900	42·31	(1·763)

K_0 Mittel $= 1.825 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 20. $n = 0.1045$. $\lambda_\infty = 171.8$. $k = 1.92$.

$c = 0.1$				$c = 0.1$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	9·96	5·800	3·571	10	9·96	5·800	3·571	7·412	2·506
20	13·64	7·941	3·426	20	13·62	7·930	3·415	9·795	2·507
40	18·55	10·80	3·268	40	18·57	10·81	3·276	12·94	2·499
80	25·19	14·66	3·150	80	25·15	14·64	3·139	17·11	2·498
160	33·76	19·65	3·003	160	33·90	19·73	3·032	22·50	2·488
320	45·22	26·32	2·939	320	45·31	26·37	2·953	29·55	2·516
640	58·90	34·29	2·796	640	59·06	34·38	2·814	37·90	2·493
1280	75·11	43·72	2·656	1280	75·56	43·98	2·698	47·85	2·494

K_0 Mittel $= 2.5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 21. $n = 0.5$. $\lambda_\infty = 133.4$. $k = 1.98$.

$c = 0.1$				$c = 0.1$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^4$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	12·70	9·524	10·02	10	12·70	9·524	10·03	12·91	6·571
20	17·24	12·92	9·59	20	17·23	12·92	9·58	16·72	6·653
40	22·90	17·17	8·90	40	23·03	17·26	9·00	21·42	6·573
80	30·73	23·04	8·62	80	30·71	23·02	8·61	27·73	6·683
160	39·95	29·95	8·00	160	39·99	29·97	8·02	35·07	6·546
320	51·25	38·42	7·49	320	51·30	38·46	7·51	43·90	(6·469)
640	64·20	48·12	6·97	640	64·01	47·99	6·92	53·73	(6·280)
1280	77·36	57·90	6·25	1280	—	—	—	63·54	(6·029)

K_0 Mittel $= 6.605 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 22. $n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 118{\cdot}3$. $k = 1{\cdot}83$.

$c = 0{\cdot}1$				$c = 0{\cdot}1$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^2$	$K\cdot 10^3$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^3$	$K\cdot 10^3$	$\alpha\cdot 10^2$	$K_0\cdot 10^3$
10	16·34	13·81	2·213	10	16·33	13·81	2·21	19·24	1·479
20	21·90	18·52	2·104	20	21·91	18·52	2·10	24·63	1·486
40	28·88	24·41	1·970	40	28·87	24·41	1·97	30·83	1·485
80	37·55	31·74	1·845	80	37·56	31·82	1·856	38·68	1·496
160	47·82	40·42	1·714	160	47·74	40·36	1·707	47·62	1·473
320	58·91	49·80	1·544	320	58·80	49·71	1·535	57·06	(1·423)
640	70·32	59·45	1·362	640	70·32	59·36	1·356	66·52	(1·369)

K_0 Mittel $= 1{\cdot}484 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 23. $n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 110{\cdot}3$. $k = 1{\cdot}71$.

$c = 0{\cdot}1$				$c = 0{\cdot}1$					
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^2$	$K\cdot 10^3$	v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^2$	$K\cdot 10^3$	$\alpha\cdot 10^3$	$K_0\cdot 10^3$
10	23·32	21·14	5·669	10	23·35	21·17	5·685	30·92	4·022
20	30·58	27·72	5·316	20	30·61	27·75	5·330	37·91	4·050
40	39·18	35·52	4·892	40	39·22	35·56	4·905	46·01	4·019
80	48·48	43·95	4·308	80	48·49	43·96	4·311	54·34	(3·835)
160	58·52	53·06	3·748	160	58·61	53·13	3·765	63·17	(3·634)
320	68·24	61·86	3·136	320	68·19	61·82	3·128	71·22	(3·29)
640	76·48	69·34	2·450	640	76·38	69·24	2·435	77·64	—

K_0 Mittel $= 4{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 24. $n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 105{\cdot}3$. $k = 1{\cdot}67$.

$c = 0{\cdot}1$

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^2$	$K\cdot 10^3$	$\alpha\cdot 10^2$	$K_0\cdot 10^3$
10	29·87	28·37	11·24	41·21	7·65
20	38·19	36·27	10·32	49·19	7·78
40	47·36	44·98	9·192	57·66	7·64
80	56·96	54·09	7·967	66·19	7·79
160	66·35	63·01	6·708	74·19	(7·02)
320	74·92	71·15	5·485	81·16	(6·46)
640	81·20	77·12	4·061	85·65	
1280	86·28	81·94	2·904	89·08	
2560	89·67	85·15	1·907	90·97	

K_0 Mittel $= 7{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$

Hier lässt sich wegen der weitgehenden Dissoziation λ_∞ nach der $\sqrt[3]{\ }$-Formel von Kohlrausch berechnen. Die Übereinstimmung mit dem oben angeführten berechneten Werte 105·3 ist gut.

$$\lambda_\infty\ 160 - 640 = 106{\cdot}5$$
$$„\ 320 - 1280 = 105{\cdot}5$$
$$„\ 640 - 2560 = 104{\cdot}2$$
$$\text{Mittel} = 105{\cdot}4.$$

In den beiden letzten Versuchsreihen zeigt es sich, dass für K_0 bei grösseren Verdünnungen keine konstanten Werte zu erhalten sind.

Der Einfluss des Wassers auf die Affinitätsgrösse.

Wie schon in der ersten Arbeit über die Affinitätsgrösse der Säuren in Methylalkohol gezeigt wurde, wächst die Affinitätsgrösse mit steigendem Wassergehalt. Es wurde damals eine Formel abgeleitet, nach der die Änderung zu berechnen ist. Der Wassereinfluss zeigte sich bei den damals untersuchten Säuren als gleich gross bei allen Säuren bis $n = 3$. Bei den drei hier behandelten Säuren ist aber nur bei geringeren Wasserkonzentrationen die Änderung der Affinitätskonstante gleichwertig. Bei grösseren zeigen sich Abweichungen. In der folgenden Tabelle sind zunächst die Quotienten der Werte K_n durch K, die Affinitätsgrösse in wasserfreiem Methylalkohol, enthalten. Wo K einen Gang zeigte, wurde der Mittelwert genommen. Nur bei Pikrinsäure wurden die Anfangswerte der Verdünnungsreihen angewandt. Weiter finden sich die Quotienten der nach Bjerrums Theorie umgerechneten Affinitätsgrössen K_0.

Tabelle 25.

Säure	0·032	0·1045	0·5	1·0	2·0	3·0	
$C_4H_5Cl_3O_2$ . . .	1·145	1·54	4·47	10·03	28·68	61·4	Nach Ostwald
CCl_3COOH . . .	—	1·55	4·50	10·28	30·07	65·7	
$C_6H_2(NO_2)_3OH$. .	1·168	1·58	4·44	9·81	25·14	49·8	
$C_4H_5Cl_3O_2$ . . .	1·161	1·56	4·59	9·89	28·24	58·2	Nach Bjerrum
CCl_3COOH . . .	—	1·53	4·68	10·67	28·67	59·3	
$C_6H_2(NO_2)_3OH$. .	1·18	1·62	4·37	9·59	26·03	49·9	

Bei den kleineren Wassergehalten bis $n = 1$ ist die Übereinstimmung bei beiden Berechnungsweisen ungefähr gleich gut. Bei den höheren ist die Übereinstimmung bei den nach Bjerrum berechneten Werten besser. Die Pikrinsäurewerte sind indessen auch hier bedeutend kleiner als die der übrigen Säuren.

Die Berechnung der Aktivitätskonstante k.

Um k zu finden habe ich, wie schon eingangs erwähnt, die α-Werte in die Gleichung $-\log K_0 = -\log \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} + k\sqrt[3]{\alpha c}$ für 2 verschiedene Konzentrationen (c) eingesetzt, z. B. für $c = 0·1$ und 0·025, 0·05 und 0·0125 und nach k aufgelöst. Ich gebe in folgender Tabelle die Werte, wie ich sie für die drei hier behandelten Säuren gefunden habe.

Tabelle 26. k für Trichlorbuttersäure.

n	0·1 bis 0·025	0·05 bis 0·0125	0·025 bis 0·00625	Mittel
∞	1·49	1·37	—	1·29
∞	1·17	1·13	—	
0·032	1·51	1·09	—	1·30
0·1045	1·14	0·90	—	1·03
1·1045	0·92	1·152	—	
0·503	1·13	1·04	—	1·26
0·503	1·19	1·16	—	
1·0	1·26	1·19	—	1·22
1·0	1·12	1·29	—	
2·0	1·18	1·44	1·41	1·30
2·0	1·04	1·43	1·53	
3·0	1·27	1·20	1·23	1·23

Tabelle 27. k für Trichloressigsäure.

n	0·1 bis 0·025	0·05 bis 0·0125	0·025 bis 0·00625	0·0125 bis 0·003125	Mittel
∞	2·23	1·80	1·92	—	2·0
∞	2·07	2·07	1·93	—	
0·05	1·86	(1·66)	(1·46)	—	1·86
0·1045	2·05	1·93	1·91	(1·62)	1·96
0·503	1·87	1·75	1·53	1·44	1·63
0·503	1·80	1·74	1·56	1·33	
1·0	1·80	1·65	1·53	1·36	1·60
2·0	1·71	1·74	1·62	1·66	1·7
2·0	1·74	1·68	1·73	1·75	
3·0	1·59	1·69	1·74	1·80	1·7
3·0	1·65	0·60	1·67	1·75	

Tabelle 28. k für Pikrinsäure.

n	0·1 bis 0·025	0·05 bis 0·0125	0·025 bis 0·00625	0·0125 bis 0·003125	0·00625 bis 0·001563	0·003125 bis 0·000782	Mittel
∞	2·01	1·96	2·11	2·11	2·09	(2·85)	2·05
0·032	1·95	2·14	2·01	1·90	2·16	(2·63)	2·03
0·1045	1·95	1·97	1·97	1·82	1·90	—	1·92
0·5	1·98	1·96	2·02	(2·31)	(2·49)	(2·94)	1·98
1·0	1·81	1·78	1·89	(2·39)	(2·51)	—	1·83
2·0	1·71	(2·02)	(2·35)	(2·83)	—	—	1·71
3·0	1·67	1·67	(2·14)	(2·90)	(3·94)	(6·99)	1·67

Diese Berechnungsweise von k ist nur so weit berechtigt, als die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen und die Richtigkeit der angenommenen λ_∞-Werte reicht. Indessen kann man aus den in den Tabellen 26 bis 28 erhaltenen Zahlen folgendes ersehen: Die Aktivitätskonstante k ist bei verschiedenen Säuren verschieden. Trichlorbutter-

säure zeigt ein bedeutend kleineres k, als die beiden anderen Säuren, etwa 1·3 gegenüber 2 für Trichloressigsäure und Pikrinsäure. Ob die Grösse von k mit der Stärke der Säure wächst oder fällt, lässt sich daraus nicht ersehen. Die beiden Säuren, die gleiches k besitzen, sind in ihrer Stärke sehr verschieden, wenn sie auch beide stärker sind als Trichlorbuttersäure. Es wurde auch versucht, die Aktivitätskonstante für noch schwächere Säuren aus den Versuchen von H. Goldschmidt und F. Aas zu berechnen, obgleich, je kleiner die Affinitätsgrössen werden, alle Fehler um so mehr ins Gewicht fallen. Für Dichloressigsäure, deren Affinitätskonstante, nach Ostwalds Formel berechnet, $4{\cdot}72 \cdot 10^{-7}$ ist, findet man für $n = 0$ $k =$ etwa 2, für $n = 1$ etwa 1·8, für $n = 2$ etwa 1·7 und ungefähr dasselbe für $n = 3$. Dies sind aber fast dieselben Zahlen wie die in Tabelle 27 (Trichloressigsäure, für welche $K = 1{\cdot}43 \cdot 10^{-5}$ gefunden wurde).

Auch für Salicylsäure wurde eine analoge Rechnung versucht. Bei der geringen Dissoziation dieser Säure in Methylalkohol ist schon die Ostwaldsche Affinitätskonstante beinahe eine wirkliche Konstante. Daher ist die Berechnung von k unsicher, immerhin scheint es auch hier in der Nähe von 2 zu liegen, sogar noch etwas höher.

Weiter lässt sich aus der Zusammenstellung der k-Werte in den obigen Tabellen ersehen, dass der Wassergehalt des Methylalkohols n von Einfluss auf k ist. Dies tritt deutlich bei Trichloressigsäure und Pikrinsäure hervor, sobald der Wassergehalt 0·5 n erreicht ist.

Dies stimmt mit den Berechnungen meiner Versuche in Äthylalkohol, die Erik Larsson (Dissertation, Lund 1924) ausgeführt hat, überein. Während er für wasserfreien Alkohol $k = 3{\cdot}7$ setzt, fällt k mit wachsendem Wassergehalt, bis es bei $n = 3$ den Wert 2 erreicht.

Endlich ist bei den grösseren Wassergehalten der Pikrinsäurelösungen, in denen die Dissoziation schon sehr weitgehend ist, das starke Ansteigen der k-Werte mit abnehmender Konzentration auffallend. Es scheint darnach, dass die zur Berechnung von k angewandte Formel bei weitergehender Dissoziation ihre Gültigkeit verliert.

Die Leitfähigkeitskurven der drei Halogenwasserstoffe als Grundlage der Berechnung von α.

Bei der Berechnung von α, dem wahren Dissoziationsgrad der Säuren, sind wir bisher immer von der Leitfähigkeitskurve für HCl ausgegangen. Nun sind aber, wie früher gezeigt wurde, die Leitfähigkeitskurven für HBr und HJ andere, als die für HCl, und zwar zeigen sie einen schwächeren Anstieg gegen λ_∞, was nach der klassischen

Dissoziationstheorie auf eine stärkere Dissoziation bei den grösseren Konzentrationen deutet. Die Kurven für wasserfreien Methylalkohol sind für die beiden anderen starken Halogenwasserstoffe

$$\text{für } HBr \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 1 - 1{\cdot}046 \sqrt[3]{c}$$

$$\text{für } HJ \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 1 - 1{\cdot}02 \sqrt[3]{c}.$$

In Tabelle 29 sind die α-Werte, wie sie sich unter Benutzung der Leitfähigkeitskurven für *HCl*, *HBr* und *HJ* für Trichloressigsäure und für Pikrinsäure berechnen, zusammengestellt.

Tabelle 29. α-Werte nach den Kurven für *HCl*, *HBr*, *HJ* in Methylalkohol berechnet.

v	Trichloressigsäure			v	Pikrinsäure		
	$\alpha \cdot 10^2$ *HCl*	$\alpha \cdot 10^2$ *HBr*	$\alpha \cdot 10^2$ *HJ*		$\alpha \cdot 10^2$ *HCl*	$\alpha \cdot 10^2$ *HBr*	$\alpha \cdot 10^2$ *HJ*
10	1·400	1·399	1·394	10	5·78	5·70	5·67
20	1·909	1·913	1·908	20	7·69	7·61	7·57
40	2·625	2·624	2·617	40	10·22	10·14	10·09
80	3·613	3·601	3·594	80	13·65	13·55	13·50
160	4·977			160	18·05	17·93	17·87
320	6·892			320	23·89	23·75	23·69
640	9·440			640	31·13	30·98	30·91

Wie man sieht, fallen die α-Werte in Methylalkohol nahezu gleich gross aus, ob sie nun nach der Kurve für den einen oder anderen Halogenwasserstoff berechnet sind. Es ist zwar eine kleine Abnahme der Werte von *HCl* nach *HJ* zu bemerken, doch ist diese so gering, dass sie bei der Berechnung von k und von K_0 nichts ausmacht.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Dissoziationsgrade in äthylalkoholischer Lösung berechnet. Es zeigt sich, dass die α-Werte viel stärker in der Richtung *HCl*—*HJ* abnehmen, als in Methylalkohol, und die Werte für k, die Aktivitätskonstante, nehmen ebenfalls dementsprechend ab. Hingegen ist K_0, die wahre Affinitätskonstante, unabhängig von der Wahl des Halogenwasserstoffs, mit dem man rechnet. In den folgenden Tabellen sind die Leitfähigkeitsmessungen von Trichloressigsäure und Pikrinsäure, die früher veröffentlicht wurden[1], zugrunde gelegt.

[1] H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 46 (1916). Die nach der *HCl*-Kurve berechneten Werte sind der Dissertation von E. Larsson, „Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung", Lund 1924, entnommen.

Tabelle 30. α-Werte nach den Kurven für HCl, HBr, HJ in Äthylalkohol berechnet.

v	Trichloressigsäure			Pikrinsäure		
	$\alpha_{HCl} \cdot 10^2$	$\alpha_{HBr} \cdot 10^2$	$\alpha_{HJ} \cdot 10^2$	$\alpha_{HCl} \cdot 10^2$	$\alpha_{HBr} \cdot 10^2$	$\alpha_{HJ} \cdot 10^2$
5	0·349	0·341	0·336	—	—	—
10	0·463	0·454	0·441	6·12	5·74	5·28
20	0·628	0·621	0·606	7·65	7·26	6·78
40	0·854	0·842	0·824	9·74	9·34	8·83
80	—	—	—	12·54	12·10	11·56
160	—	—	—	16·26	15·84	15·24
320	—	—	—	21·05	20·53	19·88
640	—	—	—	26·95	26·40	25·69

Die Leitfähigkeitskurven für die drei Halogenwasserstoffe in Äthylalkohol, die zur Berechnung obenstehender α-Werte benutzt wurden, sind:

$$\text{für } HCl \quad \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 1 - 1{\cdot}84 \sqrt[3]{c}$$

$$\text{für } HBr \quad \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 1 - 1{\cdot}6 \sqrt[3]{c}$$

$$\text{für } HJ \quad \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 1 - 1{\cdot}286 \sqrt[3]{c}$$

Diese Zahlen sind mit Hilfe meiner älteren Versuche mit HCl[1] und der letzthin von P. Dahll und mir veröffentlichten über HBr und HJ berechnet[2]. Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf eine Eigentümlichkeit hinweisen, die beim Vergleich der Tabellen 29 und 30 auffällt. Der α-Wert für $^1/_{10}$ norm. Pikrinsäure, der mittels der HCl-Kurve berechnet ist, ist für Methylalkohol kleiner, als für Äthylalkohol. Der Unterschied nimmt mit wachsender Verdünnung ab, von $^1/_{20}$ norm. an ist α im Methylalkohol grösser, als im Äthylalkohol. Danach wäre also bei grösseren Konzentrationen die Pikrinsäure im Lösungsmittel Methylalkohol mit der grösseren Dielektrizitätskonstante weniger dissoziiert, als in Methylalkohol, dessen Dielektrizitätskonstante so viel kleiner ist.

Der Verschiedenheit der α-Werte je nach dem Halogenwasserstoff, dessen Kurve zur Berechnung benutzt wurde, entspricht natürlich auch eine Verschiedenheit der k-Werte, der Aktivitätskonstanten. K_0, die wahren Affinitätskonstanten, zeigen nur sehr kleine Unterschiede. In

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 1 (1924).

der folgenden Tabelle 31 sind die k- und K_0-Werte für Trichloressigsäure und Pikrinsäure zusammengestellt. Die k-Werte für erstere Säure sind aus dem Intervall $c = 0{\cdot}1 - 0{\cdot}025$ berechnet, während für Pikrinsäure die Intervalle 1 – 0·25, 0·5—0·0125, 0·25—0·00625 und 0·0125—0·003125 benutzt wurden.

Tabelle 31. Die k- und K_0-Werte von Trichloressigsäure und Pikrinsäure in Äthylalkohol.

Säure	k_{HCl}	k_{HBr}	k_{HJ}	$K_{0\,HCl}$	$K_{0\,HBr}$	$K_{0\,HJ}$
CCl_3COOH	3·95	3·7	3·35	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-6}$
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	3·7	3·49	3·14	$8{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}39 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$

Die Nichtübereinstimmung der α-Werte für Pikrinsäure in äthylalkoholischer Lösung zeigt offenbar, dass die Dissoziation der Halogenwasserstoffe in Äthylalkohol noch recht weit von der vollständigen entfernt sein muss, im Gegensatz zu Methylalkohol, wo die Verhältnisse für die Berechnung von α günstiger liegen. E. Schreiner[1]) hat schon vor einiger Zeit auf Grundlage meiner Veresterungsversuche berechnet, dass HCl in Äthylalkohol nicht völlig dissoziiert sein kann. Er geht bei seinen Berechnungen von der Voraussetzung aus, dass die für Pikrinsäure mit Hilfe der HCl-Kurven berechneten α-Werte den wahren Dissoziationsgrad dieser Säure vorstellen. Ist aber HCl in Äthylalkohol noch weiter von der vollständigen Dissoziation entfernt, so fallen die α-Werte für Pikrinsäure zu hoch aus, wofür auch das oben erwähnte abnorme Verhältnis der α-Werte in Äthyl- und Methylalkohol spricht.

Dissoziationsgrad und Veresterungskonstante.

Da sich die Säuren, in Methylalkohol gelöst, der Theorie von Bjerrum besser anschliessen, als in äthylalkoholischer Lösung, so habe ich versucht, mit Hilfe der oben mitgeteilten α-Werte für Pikrinsäure und für Trichlorbuttersäure die vor 13 Jahren ausgeführten Esterifikationsversuche von mir und A. Thuesen[2]) mit diesen Säuren als Katalysatoren neu zu berechnen unter der Voraussetzung, dass die H-Ionen proportional ihrer Konzentration katalytisch wirken. Zum

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 419 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).

Vergleich damit habe ich den Quotienten $\frac{k}{C_{HCl}}$ für Salzsäure 0·05 norm. berechnet. (Früher habe ich die Annahme gemacht, dass, wenn $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ den wirklichen Dissoziationsgrad bedeutet, auch der nichtdissoziierte Teil des Katalysators katalytisch wirken muss.) k ist die jeweilige Geschwindigkeitskonstante. Die H-Ionenkonzentrationen für Pikrinsäure nach HJ gerechnet ist nach Tabelle 29 0·00567, für 0·05 norm. 0·003785 für $c = 0·1$. Die entsprechenden Werte für Trichlorbuttersäure sind 0·000346 und 0·0002415 (Tabelle 2).

Tabelle 32.

Vergleich der $\frac{k}{c_{H^\cdot}}$-Werte für verschiedene Katalysatoren.

Säure		Pikrinsäure		Trichlorbuttersäure		HCl
		k	$\frac{k}{c_{H^\cdot}}$	k	$\frac{k}{c_{H^\cdot}}$	$\frac{k}{0·05}$
Essigsäure	0·1	0·590	104·1	0·0375	108·4	97·2
"	0·05 . . .	0·388	102·8	0·0256	105·8	—
n-Buttersäure	0·1	0·277	48·9	0·0177	51·2	44·6
"	0·05 . . .	—	—	0·0119	48·1	—
i-Buttersäure	0·1	0·196	34·6	0·0129	37·3	31·7
"	0·05 . . .	0·131	34·6	0·00863	36·5	—
i-Valeriansäure	0·1	0·0735	13·0	0·00476	13·8	11·7
"	0·05 . . .	0·0488	12·9	0·00319	13·2	—
Heptylsäure	0·1	0·271	47·8	—	—	45·0
Laurinsäure	0·1	0·288	50·8	—	—	44·8
Phenylessigsäure	0·1	0·265	46·8	0·0167	48·3	45·0
"	0·05 . . .	0·178	47·0	0·0114	47·1	—
Benzoesäure	0·1	0·00175	0·310	—	—	0·316

Die Werte $\frac{k}{c_{H^\cdot}}$ sind, wie aus der Tabelle hervorgeht, nicht ganz gleich für die verschiedenen Katalysatoren. Besonders auffallend ist es, dass die für HCl unter Annahme vollständiger Dissoziation berechneten Werte hinter den für die übrigen Katalysatoren berechneten zurückbleiben. (Die einzige Ausnahme bildet Benzoesäure, deren Pikrinsäurewert wegen seiner Kleinheit unsicher ist.) Man könnte dies auf unvollständige Dissoziation der Salzsäure zurückführen. Das Verhältnis zwischen den Pikrinsäure- und HCl-Werten würde im Mittel einem Dissoziationsgrad 0·93 für 0·1 norm. HCl entsprechen. Man sollte dann aber erwarten, dass man mit verschiedenen HCl-Konzentrationen

k-Werte erhalten würde, die nicht proportional der HCl-Konzentration sind, sondern etwas weniger rasch fallen. Dies ist aber nicht der Fall. Es sei besonders auf die kürzlich veröffentlichte Arbeit von H. Goldschmidt und Peter Dahll[1]) hingewiesen, wo in Tabelle 25 gezeigt ist, dass die k-Werte für Phenylessigsäure von $c = 0{\cdot}05$ bis $0{\cdot}002$ (c die HCl-Konzentration) nur sehr wenig von der Proportionalität abweichen. Ich möchte es nicht für ausgeschlossen halten, dass die Proportionalität zwischen H-Ionenkonzentration und Geschwindigkeitskonstante nur in erster Annäherung gilt, und dass vielleicht noch andere unbekannte Einflüsse sich geltend machen.

Der antikatalytische Einfluss des Wassers bei der Esterifikation in Methylalkohol.

Die Bestimmung des „wahren“ Dissoziationsgrades für Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure machte es auch möglich, die Theorie über den Einfluss des Wassers auf die Veresterungsgeschwindigkeit zu prüfen. Unter der allerdings nicht genau zutreffenden Annahme, dass Wasserzusatz die Veresterungsgeschwindigkeit aller Säuren in gleicher Weise beeinflusst, muss die Geschwindigkeit k_n beim Wassergehalt n durch folgende Formel zu berechnen sein:

$$k_n = \frac{k_0}{c_{H^\cdot}} \; \frac{\alpha_n \cdot c \cdot 0{\cdot}21}{n + 0{\cdot}21}.$$

$\frac{k_0}{c_{H^\cdot}}$ sind die in den Tabellen enthaltenen Werte, die Quotienten aus der Geschwindigkeitskonstante und der H-Ionenkonzentration bei $n = 0$, α_n der Dissoziationsgrad beim Wassergehalt n, c die Konzentration des Katalysators (in allen Fällen 0·1), 0·21 ist die Gleichgewichtskonstante r für das System H-Ion, Methylalkohol, Wasser, wie sie sich aus den Geschwindigkeitskonstanten bei der Veresterung der Säuren mit HCl als Katalysator ergibt. Aus der oben zitierten Arbeit von Goldschmidt und Thuesen lässt sich ersehen, dass sich mit diesem Werte von r die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wasserzusatz für alle Säuren, mit Ausnahme der Benzoesäure, sehr gut berechnen lässt bis zum Wassergehalt $n = 1$. Für $n = 2$ fallen die berechneten k-Werte zu hoch aus. Für $\frac{k_0}{c_{H^\cdot}}$ wurde der Mittelwert der für 0·1 und 0·05 gefundenen Werte beider Katalysatoren eingesetzt. Für Pikrinsäure war α_1 0·1924, α_2 0·3092, für Trichlorbuttersäure war α_1 0·0113, α_2 0·0197 (vgl. Tabelle 22 und 23, bzw. 6 und 7).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 1 (1924).

Tabelle 33. Einfluss des Wassers ($n = 1$ und 2) auf die Veresterungskonstante.

Säure	$\frac{k_0}{c_{H^{\cdot}}}$	Pikrinsäure				Trichlorbuttersäure			
		$n = 1$ ber.	$n = 1$ gef.	$n = 2$ ber.	$n = 2$ gef.	$n = 1$ ber.	$n = 1$ gef.	$n = 2$ ber.	$n = 2$ gef.
Essigsäure	105·3	0·352	0·289	0·309	0·222	0·0207	0·0191	0·0197	0·0158
n-Buttersäure	50·0	0·167	0·146	0·147	0·115	0·0098	0·0098	0·0094	0·0083
i-Buttersäure	36·0	0·120	0·102	0·106	0·083	0·00706	0·00699	0·00674	0·00601
i-Valeriansäure	13·3	0·0444	0·0410	0·0391	0·0348	0·00261	0·00290	0·00249	0·00255
Heptylsäure	47·8	0·160	0·154	0·144	0·119	—	—	—	—
Laurinsäure	50·8	0·167	0·150	0·149	0·124	—	—	—	—
Phenylessigsäure	47·3	0·158	0·130	0·139	0·104	0·00928	0·00878	0·00885	0·00737
Benzoesäure	0·31	0·00104	0·00078	0·00091	0·00057	—	—	—	—

Bei $n = 1$ stimmen die berechneten Werte für Pikrinsäure als Katalysator, wenn man von Benzoesäure absieht, noch leidlich mit den gefundenen überein, sind aber im allgemeinen grösser als diese, so dass der Wassereinfluss in Wirklichkeit grösser ist, als die Theorie voraussieht. Die entsprechenden Versuche mit Trichlorbuttersäure stimmen etwas besser mit der Theorie, aber im allgemeinen übersteigen die berechneten Werte die gefundenen. Bei $n = 2$ ist ganz allgemein ein grosser Unterschied zwischen berechnet und gefunden. Die letzteren Werte sind fast immer viel niedriger als die ersteren.

Es schien von Interesse, die Theorie bei Anwendung kleinerer Wasserkonzentrationen zu prüfen. Beim Durchgehen der HCl-Versuche von Goldschmidt und Thuesen erkennt man ja, wie schon oben erwähnt, dass die Umrechnung der Geschwindigkeitskonstante auf K_0 mit Hilfe der Konstante 0·21 gerade noch bei $n = 1$ leidlich befriedigende Resultate gibt, bei $n = 2$ ist keine Übereinstimmung mehr. Herr Aarflot hat daher eine Reihe Versuche mit Pikrinsäure mit $n = 0{\cdot}1$ und 0·5 ausgeführt. Für diese Wassergehalte ist ja α bekannt (vgl. Tabelle 20 und 21). Die α-Werte sind für $c = 0{\cdot}1$ 0·0741 und 0·129.

Tabelle 34.
Veresterung von Säuren mit Pikrinsäure $n = 0{\cdot}1$ und 0·5.

Säure	$n = 0{\cdot}1$		$n = 0{\cdot}5$	
	ber.	gef.	ber.	gef.
Essigsäure	0·529	0·522	0·402	0·412
n-Buttersäure	0·251	0·246	0·191	0·186
Phenylessigsäure	0·237	0·231	0·181	0·175

Die gefundenen k-Werte sind die auf die Zeit 0 extrapolierten Mittelwerte aus je zwei bis drei Versuchsreihen. Die Übereinstimmung zwischen gefunden und berechnet lässt nichts zu wünschen übrig. Es muss aber wieder darauf hingewiesen werden, dass die Gleichartigkeit des Wassereinflusses nicht überall vorhanden ist. Benzoesäure verhält sich, wie oben erwähnt, anders als die anderen Säuren.

Über den Wassereinfluss auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Säuren mit schwachen Katalysatoren (Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Trichlorbuttersäure) in Äthylalkohol liegen seit Jahren zahlreiche im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführte Versuche vor. Eine befriedigende Berechnung derselben mit Hilfe der nach Bjerrums Theorie berechneten Dissoziationsgrade ist indessen noch nicht gelungen. Schon ohne Wasserzusätze bietet die Esterifikation in Äthylalkohol grosse Schwierigkeiten in der Berechnung, indem der Quotient $\frac{k}{c_{H^{\cdot}}}$ für Pikrinsäure einerseits, die beiden schwächeren Säuren andererseits, ganz verschieden ausfällt, wenn $c_{H^{\cdot}}$ nach Bjerrums Theorie berechnet ist.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeiten von Trichlorbuttersäure, Trichloressigsäure und Pikrinsäure in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol wurde gemessen. Der Dissoziationsgrad und die Affinitätskonstante wurden nach Bjerrums Theorie berechnet.

2. Der Einfluss des Wassergehaltes n des Methylalkohols war bei den zwei erstgenannten Säuren bis $n = 3$ ziemlich derselbe und ungefähr wie bei den früher untersuchten Säuren, bei Pikrinsäure war er etwas kleiner.

3. Die Aktivitätskonstante k wurde aus den Leitfähigkeitswerten berechnet. Sie ergab sich für Trichloressigsäure und Pikrinsäure gleich 2, für Trichlorbuttersäure kleiner, etwa 1·3. Bei den beiden erstgenannten Säuren nahm sie mit steigendem Wassergehalt deutlich ab, bei Trichlorbuttersäure war der Wassereinfluss unbedeutend.

4. Die Dissoziationsgrade von Trichloressigsäure und Pikrinsäure in absolutem Methylalkohol wurden unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeitskurven für HCl, HBr und HJ berechnet. Die Dissoziationsgrade nahmen bei beiden Säuren, aber sehr unbedeutend, in der Richtung HCl—HJ ab. Eine Berechnung der Dissoziationsgrade in Äthylalkohol zeigte hingegen eine viel stärkere Abnahme in derselben Richtung. Dies bedingte auch eine Verschiedenheit der Aktivitätskonstanten, die von HCl nach HJ abnahmen.

5. Eine Berechnung des Quotienten $\frac{k}{c_{H^\cdot}}$ (Geschwindigkeitskonstante geteilt durch die H-Ionenkonzentration) mit Hilfe der von H. Goldschmidt und A. Thuesen bestimmten Veresterungsgeschwindigkeiten in Methylalkohol und der nach Bjerrum berechneten Dissoziationsgrade von Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure gab recht gut übereinstimmende Zahlen. Die analogen Werte für die Veresterung mit HCl ($c = 0.05$) fielen, wenn man HCl als vollständig dissoziiert einsetzte, kleiner aus.

6. Aus den $\frac{k}{c_{H^\cdot}}$-Werten für wasserfreien Methylalkohol, dem Wassergehalt n und der Gleichgewichtskonstante $r = 0.21$ wurde versucht, die Veresterungsgeschwindigkeiten von Säuren in Methylalkohol mit dem Wassergehalt n zu berechnen. Bei den alten Versuchen mit $n = 1$ fällt die berechnete Geschwindigkeitskonstante meist etwas höher aus, als die gefundene, bei $n = 2$ ist der Unterschied noch grösser. Hingegen gaben neue Veresterungsversuche mit Pikrinsäure als Katalysator bei $n = 0.1$ und 0.5 befriedigende Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten.

Die Kosten dieser Untersuchung wurden durch eine Bewilligung aus „Statens videnskabelige Forskningsfond" gedeckt, wofür ich hiermit bestens danke.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.
Juni 1925.

Büclierschau.

Drahtlose Telephonie und Telegraphie in gemeinverständlicher Darstellung von Dr. ing. F. Trautwein, Postrat a. D. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Unter der Hochflut der Radiobücher sind die Mehrzahl Anweisungen wie man sich nach Schema und Rezept eine Empfängerschaltung zusammenbauen kann. Die physikalisch-technischen Grundlagen der drahtlosen Telegraphie und insbesondere die Wirkungsweise des Senders und die Wellenausbreitung sind dabei oft ganz knapp oder dem Amateur kaum verständlich behandelt. Dem will Trautwein, ein bekannter, mitten im Betrieb der Grosstechnik stehender Fachmann, durch sein kleines Buch abhelfen und den Funkfreund die Selbstanfertigung von Geräten durch Förderung seines inneren Verständnisses erleichtern.

Die Klarlegung der physikalisch-technischen Grundlagen ist dem Verfasser sehr gut gelungen; es wird hierbei die einfache Vektoraddition auseinandergesetzt, um die Diagrammdarstellungen dem Funkfreund näher zu bringen. Das I. und II. Kapitel behandelt einführend Gleichstrom- und Wechselstromtechnik. Im III. Kapitel wird die Elektronenröhre und ihre Kennlinien besprochen; das IV. Kapitel schildert die Arbeitsweise des Maschinen-, Funken-, Röhren- und Lichtbogen-Senders und behandelt die fallende Charakteristik an mehreren Beispielen. In den folgenden Kapiteln werden Gekoppelte Kreise, Antennen, Elektromagnetische Strahlungserscheinungen, ihre Ausbreitung und ihr Empfang diskutiert.

Der II. Abschnitt des Werkchens behandelt die Sendetechnik, Gedämpfte-, Poulsen-, Maschinen-, Röhren-Sender und Telephonie-Sender und ihre Steuerung. Hier werden Reiss- und Hysteresis-Erscheinungen kurz und dem Funkfreund verständlich behandelt. Dann wird auf die Mikrophone und Verstärker eingegangen; überall werden die Kennlinien der Diskussion zugrunde gelegt.

Der III. Abschnitt handelt von den Grundlagen der Empfängertechnik. Hier hätte mancher vielleicht etwas ausführlicher die Grundlagen der Empfängertechnik behandelt gesehen; dagegen verdient der Abschnitt über Lautsprecher besondere Anerkennung wegen des vertieften Eingehens auf das Problem der Tonverzerrung.

Der IV. Abschnitt handelt von Selbstanfertigung von Geräten. Die Antennenverlegung enthält die üblichen Anweisungen. Das IV. Kapitel handelt von Röhrenschaltungen, Zwischenkreis, Hochfrequenzverstärkung, Reflexschaltung.

Der V. Abschnitt schildert die Ausführung sehr hübscher, zum Teil vom Verfasser herrührender Experimente mit kurzen Wellen. Der Anhang enthält Anweisung zur Benutzung von Nomogrammtafeln und eine sehr ausführliche Übersicht über die europäischen Rundfunksender, ihre Wellenlängen und Sendezeiten.

Das Büchlein ist dem Funkfreund warm zu empfehlen. *Erich Marx.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Achte Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Nr. 32: Zink (1924), Nr. 33: Cadmium (1925). Verlag Chemie, Leipzig und Berlin.

Vor einigen Jahren hat sich die Deutsche Chemische Gesellschaft entschlossen, das weit bekannte grosse Nachschlagewerk zu übernehmen und neu bearbeiten zu lassen. Infolgedessen sind dem Werke und damit seinen Benutzern zwei äusserst günstige Umstände zugute gekommen, erstens der, dass die zentralisierte Bearbeitung unter voller Ausnutzung der Bibliothek des Hofmannhauses erfolgt, zweitens der, dass die Leitung des grossen Unternehmens in die Hände von Prof. R. J. Meyer gelegt werden konnte. Der hierauf zu begründenden Prognose entspricht das Ergebnis: Prof. Meyer hat im Verein mit seinen offenbar sehr gut gewählten Mitarbeitern ein Werk geschaffen — denn es ist nicht zu zweifeln, dass die Fortsetzungen halten werden, was der Anfang verspricht — auf das mit ihm die gesamte Fachwelt Deutschlands, ja aller Welt stolz sein darf. Man braucht nicht die grossen Schwierigkeiten zu bedenken, die in den drückenden Zeitumständen der Nachkriegsjahre der deutschen gelehrten Arbeit erwachsen sind; der wissenschaftliche Idealismus, welcher diese Schwierigkeiten zu überwinden versucht und hier in der Tat überwunden hat, fragt nicht nach Lob und Tadel. Wohl aber muss hervorgehoben werden, dass es gelungen ist, in dieser Neubearbeitung ein ganz verändertes, modernes Werk zu schaffen. Wer je an einem grossen Handbuche mitgearbeitet hat, weiss, dass dessen konsequente Durchführung gemäss bestimmten Leitgedanken keine leichte Aufgabe ist; viel mehr Mühe aber erfordert die Umarbeitung eines bereits vorhandenen Werkes auf eine von der früheren wesentlich abweichende Tendenz. Die älteren Auflagen des Gmelinschen Handbuches waren, wie bekannt, mit grossem Fleisse rein lexikographisch durchgeführt; man fand in ihnen sehr viele Tatsachen mit Quellenangabe, aber leider oft mehr Tatsachen als man gern sah, denn sie vertrugen sich nicht miteinander. Von diesem gewiss oft aber nicht immer nützlichen Charakter des reinen Nachschlagewerks weicht die Neuauflage ab. Zwar enthält auch sie ein gewaltiges Material, denn die grosse Entwicklung der letzten 20 Jahre ist gewissenhaft verfolgt worden, aber darüber hinaus erkennt man, dass dieses Material sorgfältig kritisch behandelt wird, dem Benutzer also weit mehr bietet als die einfache Materialsammlung. Diese Behandlung macht, wie notwendig, dauernd Gebrauch von den durch die theoretische oder, wie man gewöhnlich sagt, die physikalische Chemie geschaffenen Kriterien, Gedankengängen und Zusammenhängen. Von der früheren Anlage des Buches sind eigentlich nur übrig geblieben die Aufnahme der Literaturvermerke in den Text und die Stoffeinteilung nach Verbindungen mit Elementen, statt, wie es Abegg in seinem Handbuche vorgezogen hat, nach Verbindungen mit Radikalen und Gruppen von solchen.

Eine Kritik des Gebotenen ist kaum durchzuführen, sie würde wohl auch, wenn der Berichterstatter sich in diesen Fällen ein Urteil erlauben darf, nichts erhebliches ergeben. Es könnte sich nur um Kleinigkeiten handeln, wie z. B. die, dass die Angabe von Demarçay, Zink verdampfe im Vakuum bereits bei 184°, als ganz wertlos einfach hätte weggelassen werden können, zumal ja alle wirklichen Messungen mitgeteilt werden. Eingehen auf solche Dinge wäre gegenüber der geleisteten positiven Arbeit durchaus unangebracht.

So sei nur noch erwähnt, dass Druck und Papier alles Lob verdienen und die Hoffnung ausgesprochen, dass die weitere Durchführung glatt erfolgen und bald abgeschlossen werden möge.

C. D.

Zuckerchemie, von Dr. Hans Pringsheim. Unter Mitwirkung von Dr. Jesaia Leibowitz. 322 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925.

Das Buch ist eigentlich als Lehrbuch geschrieben, deshalb sind die grundlegenden Vorkenntnisse über Konstitution und Konfiguration der Verbindungen der Zuckergruppe derart dargestellt, dass einer, der in anderen Gebieten der Chemie, oder sogar auf andere Gebiete der Naturwissenschaften tätig ist, ein klares Bild über das ganze Gebiet erhält. Dabei sind aber die Grenzen der angeführten Tatsachen ziemlich weit gehalten, so dass sogar der Forscher auf dem Gebiet der Kohlenhydrate das Buch benutzen kann, um ihm etwas ferner stehende Kapitel zusammenfassend betrachten zu können. Dies wird dadurch erleichtert, dass gerade die Forschungsergebnisse der letzten 10 Jahre, die überaus vieles und wichtiges brachten, nahezu ausnahmslos berücksichtigt wurden. Nach einigen als Einleitung dienenden Kapiteln, die über allgemeine Eigenschaften, Konstitution, Oxydation, Reduktion und Kondensation der Zucker sprechen (115 Seiten), folgt die Konfiguration der Zucker (54 Seiten). Nach Übersicht der Anhydro- und reduzierten Zucker, sowie Aminozucker, folgt ein Kapitel über die Synthese und Abbau der Monosaccharide, worauf die biochemischen Umsetzungen der Zucker zusammenfassend erörtert werden. Nach einer Besprechung über Glukoside und ihrer Synthese werden die Disaccharide vorgestellt. In einem Schlusskapitel werden Vorkommen, Darstellung und besondere Eigenschaften der wichtigsten Zucker behandelt. Das ganze Werk ist mit hohem didaktischem Sinn, äusserst klar verständlich, und mit grossem Überblick über das gewaltige Tatsachenmaterial geschrieben. Viele sehr gut zusammengestellte Tabellen mit den Konstanten der verschiedenen Verbindungen und Literaturangaben erhöhen die Brauchbarkeit des Lehrbuchs. Es soll in keinem Unterrichtsinstitut, Forschungslaboratorium sowie in chemischen oder naturwissenschaftlichen Privatbibliotheken fehlen.

Géza Zemplén.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von J. Wüst und E. Lange:

„Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen usw."

Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 161—214 (1925) ist folgendes zu berichtigen:

In einer Anmerkung auf S. 189 wurde erwähnt, dass die Berechnung der von Richards und Rowe gemessenen Verdünnungswärmen, wobei jeweils die Wärmekapazität des Anfangssystems mit der zugehörigen Temperaturdifferenz multipliziert und das Resultat als die Wärmetönung bei der Endtemperatur bezeichnet wurde, nicht ganz korrekt und mit einer Ungenauigkeit von etwa $^1/_2$% behaftet sei. Wie eine nochmalige Überprüfung ergeben hat, ist aber die Richardssche Berechnungsweise ebenso einwandfrei wie die von uns angewandte. Die betreffende Fussnote, die auf einem bedauerlichen Versehen beruht, ist deshalb zu streichen.

Auf S. 202, Zeile 7 von unten, ist noch ein Druckfehler zu korrigieren. Statt = — 466 soll es heissen — 446 cal./Mol.